

HERMANN FRANZ DEGENHARDT

ESTUDO DA FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE BI
NO VIDRO 72B2O3-28Na2O

Orientador: Prof. Dr. Guinther Kellermann

CURITIBA

2016

HERMANN FRANZ DEGENHARDT

ESTUDO DA FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE BI
NO VIDRO 72B2O3-28Na2O

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Física, no
Programa de Pós-Graduação em Física, Setor
de Ciências Exatas, da Universidade Federal
do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Guinther Kellermann

CURITIBA

2016

Degenhardt, Hermann Franz

Estudo da fusão e cristalização de nanopartículas de Bi no vidro
72B203-28Na20 / . – Curitiba, 2016.

100 f. : il.; tabs.

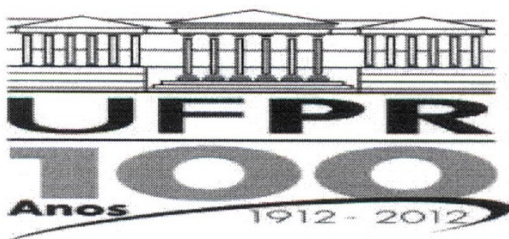
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor
de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Guither Kellerman

Bibliografia: p.95-100

1. Nanopartículas. 2. Cristalização. 3. Equilíbrio líquido líquido.
I. Kellerman, Guinther. II. Título.

CDD 539.1



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **HERMANN FRANZ DEGENHARDT**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: “*Estudo da Fusão e Cristalização de Nanopartículas de Bi no vidro $72\text{B}_2\text{O}_3\text{-}28\text{Na}_2\text{O}$* ”.

Curitiba, 26 de fevereiro de 2016.

Banca Examinadora

Assinatura

Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR)

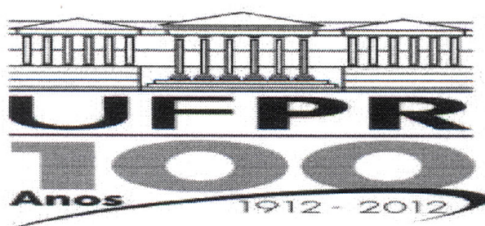
A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Guinther Kellermann', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen (UFPR)

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Ivo Alexandre Hümmelgen', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Cristiano Luis Pinto de Oliveira (USP)

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Cristiano Luis Pinto de Oliveira', written over a horizontal line.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br


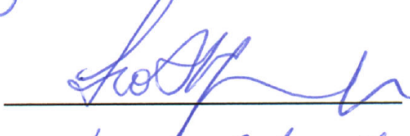
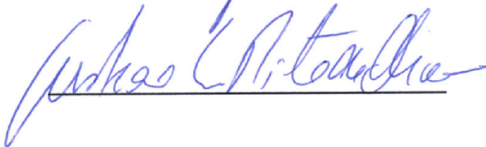
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*“Estudo da Fusão e Cristalização de Nanopartículas
de Bi no vidro $72\text{B}_2\text{O}_3\text{-}28\text{Na}_2\text{O}$ ”*

ALUNO

HERMANN FRANZ DEGENHARDT

Em sessão pública iniciada às quatorze horas do dia 26 de fevereiro de 2016, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global B.

| Banca Examinadora | Assinatura | Conceito |
|---|--|----------|
| Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR) |  | <u>B</u> |
| Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen (UFPR) |  | <u>B</u> |
| Prof. Dr. Cristiano Luis Pinto de Oliveira (USP) |  | <u>A</u> |

*Dedico esta dissertação aos meus pais Marcos e Ermínia,
à minha irmã Âmilie, e, em especial,
à minha noiva Maximilia*

"Ó Deus, como são complexos e preciosos para mim os teus pensamentos, quão vastos e profundos os teus conhecimentos. Se eu os pudesse somar, seriam mais que os grãos de areia. Se os contasse, levaria toda a eternidade e ainda haveria o que contar."

Salmos 139:17,18

"Aleluia! Louvai ao SENHOR, os do céu, louvai-o nas alturas! Louvai-o vós todos, seus anjos, louvai-o vós todos, seus exércitos celestiais! Louvai-o, sol e lua, louvai-o vós todas, estrelas brilhantes! Louvai-o vós, os mais altos céus, e vós, águas que estais acima do firmamento! Que eles louvem o Nome do SENHOR, porquanto Ele ordenou, e foram criados. Ele os estabeleceu para todo o sempre, ao promulgar uma Lei, que não passará!"

Salmos 148:1-6

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, porque sem Ele nada disso seria possível. Por ter me permitido em todo esse tempo aprender, crescer e adquirir conhecimento, e por ter estado presente em todos os momentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Guinther Kellermann, por todo o companheirismo adquiridos nesse tempo, e por todo o conhecimento que me foi transmitido.

Ao Prof. Dr. Irineu Mazzaro por todo o carinho adquirido ao longo da trajetória acadêmica e pelas sugestões e contribuições em testes realizados.

Ao Prof. Dr. Aldo Craievich, por todas as sugestões e contribuições dadas a este trabalho e pela presença nas coletas de dados.

Aos professores que participaram da banca de pré-defesa e defesa, Prof. Dr. Kleber Machado, Prof. Dr. Ismael Graff, Prof. Dr. Ivo Hummelgen e Prof. Dr. Cristiano Oliveira, que contribuíram para essa dissertação através de diversas recomendações e sugestões.

Ao Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) pelo espaço, equipamentos e estrutura disponibilizados.

Ao Prof. Ivo Alexandre Hummelgen pela disponibilização do Laboratório de Síntese e Sistemática de Organometálicos.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela oportunidade de realização dos experimentos de SAXS e WAXS.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

A minha família, Marcos Germano Degenhardt e Maria Ermínia Schneider Degenhardt, pelo amor incondicional, e por todo o importante e imenso apoio dado em todos os momentos. A Ämilie Degenhardt, minha irmã, porque mesmo estando longe, sempre procurou estar perto com manifestações de carinho.

A todos os meus amigos (que não convém listar, por serem muitos) que foram importantes em todo esse trajeto, e que a amizade perdurará através do tempo.

Finalmente, mas nem um pouco menos importante, a minha linda noiva Maximilia Frazão de Souza, por todo o amor, carinho, paciência, apoio e compreensão em todos os momentos. Por toda a disposição em ajudar e de repartir conhecimentos já adquiridos.

Resumo

Nesta dissertação, as técnicas de SAXS e WAXS foram utilizadas no estudo das transições de fase sólido-líquido e líquido-sólido de nanopartículas (NPs) de bismuto imersas em um vidro sódio-borato. O trabalho teve como principal objetivo a determinação da dependência entre o raio de NPs esféricas de Bi e as suas temperaturas de fusão e cristalização. Para esta finalidade foram preparadas amostras contendo NPs de Bi com diferentes valores de raio médio e diferentes dispersões em tamanho. Os resultados obtidos confirmam observações experimentais anteriores e também modelos teóricos que preveem a existência de uma dependência linear entre as temperaturas de fusão e cristalização e o inverso do raio das NPs. A extrapolação das temperaturas de fusão e cristalização obtidas para as NPs; para valores de raio tendendo ao infinito, usando a dependência prevista por modelos teóricos, estão em bom acordo com os dados experimentais para o Bi massivo. Observou-se ainda que para raios menores que 18 Å as temperaturas de fusão e de cristalização do Bi coincidem. Isso sugere que abaixo deste tamanho a existência de uma partícula de Bi com estrutura permanentemente cristalina não é possível, confirmando resultados experimentais anteriores para NPs de Bi no mesmo vidro, e em acordo com estudos teóricos por dinâmica molecular. Os parâmetros da rede da estrutura cristalina do Bi, (a e c para cela hexagonal) determinados a partir dos dados de difração, para as diferentes amostras, são menores que os do Bi cristalino massivo, sendo essa contração maior para o parâmetro de rede c . Essas contrações estão em acordo com modelos teóricos que preveem esse comportamento como consequência da fração relativamente mais alta de átomos na superfície das NPs. A partir da dependência entre os parâmetros de rede e a temperatura foram determinados os coeficientes de expansão térmica dos nanocristais de Bi para as diversas amostras estudadas. Os coeficientes de expansão dos nanocristais de Bi são maiores do que os correspondentes para o Bi massivo. Esse resultado foi confirmado independentemente por SAXS, a partir da dependência do raio de giro dos nanocristais com a temperatura. Além disso, assim como ocorre para o Bi massivo, observa-se que a expansão do parâmetro de rede c é maior do que a do parâmetro de rede a . Por outro lado, contrariamente ao que se observa para o caso dos nanocristais, as nanogotas de Bi apresentam um coeficiente de expansão térmica cerca de 40% menor do que o do Bi líquido massivo.

Abstract

SAXS and WAXS techniques were used to study the crystal-to-liquid and liquid-to-crystal transitions of bismuth nanoparticles (NPs) embedded in a sodium-borate glass. The study aimed to determine the dependence of the melting T_f and crystallization T_c temperatures on the radius R of Bi spherical NPs. For that purpose, samples were prepared containing Bi NPs with different average radius and size dispersion. The results confirm previous experimental observations and are also in agreement with theoretical models that predict that there is a linear dependence between melting and crystallization temperatures on the inverse of NPs radius. The values of melting and crystallization temperatures determined from the extrapolation of $T_f \times 1/R$ and $T_c \times 1/R$ curves to $1/R \rightarrow 0$ are in good agreement with the experimental values reported in the literature for the bulk Bi. It was also observed that for Bi NPs having radius smaller than 18 Å the melting and crystallization temperatures coincide. This suggests that for Bi NPs with radius smaller than this value the existence of a permanent crystalline structure is not possible. This behavior confirms previous experimental results for Bi NPs in the same glass, and is in agreement with theoretical studies by molecular dynamics. The lattice parameters of Bi nanocrystals (a and c for hexagonal cell), calculated from the diffraction data for several samples, are smaller than the reported for bulk Bi, this contraction being larger for the lattice parameter c . These contractions are expected by theoretical models that predict this behavior as a result of relatively high fraction of atoms on the surface of NPs. From the dependence between the lattice parameters and the temperature the linear thermal expansion coefficients of Bi nanocrystals was determined. The results show the thermal expansion coefficients of Bi nanocrystals are larger than for bulk Bi. The same behavior was independently obtained from the dependence between the radius of gyration of Bi nanocrystals and the temperature, determined from SAXS. Moreover, as occurs in the case of bulk Bi, it was observed that the expansion of the c lattice parameter is larger than the expansion of the a lattice parameter. On the other hand, differently of nanocrystals the Bi nanodroplets have a thermal expansion coefficient about 40% lower than the value reported for bulk liquid Bi.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------------|---|-----------|
| <i>Figura 01</i> | <i>Difração de raios X por um cristal. Considerando os diferentes raios incidentes e as interações com cada plano atômico, podemos interpretar as diferenças de caminho geometricamente e determinar as condições angulares necessárias para haver interferência construtiva</i> | <i>7</i> |
| <i>Figura 02</i> | <i>Curva do potencial como função da distância interatômica</i> | <i>9</i> |
| <i>Figura 03</i> | <i>Efeito do aumento do parâmetro de rede na posição do pico difratado</i> | <i>10</i> |
| <i>Figura 04</i> | <i>Efeito da temperatura na difração de um material. À esquerda é mostrado um esquema de um perfil de difração em uma temperatura mais baixa. Já à direita, em temperaturas onde a agitação dos átomos começa a ser maior, podemos notar o aumento do TDS para ângulos maiores e a diminuição na intensidade dos picos também como função do ângulo de difração</i> | <i>12</i> |
| <i>Figura 05</i> | <i>Alargamento no pico de difração gerado por pequenos cristais (à esquerda), e alargamento gerado por efeitos instrumentais (à direita).....</i> | <i>13</i> |
| <i>Figura 06</i> | <i>Arranjo experimental da técnica de SAXS.....</i> | <i>15</i> |
| <i>Figura 07</i> | <i>Espalhamento de raios X por um átomo j localizado em \vec{r}_j (acima), e a construção geométrica do vetor de espalhamento \vec{q} da diferença entre os vetores de onda espalhado e incidente como sendo $q = 4\pi \sin\theta / \lambda$.....</i> | <i>15</i> |
| <i>Figura 08</i> | <i>Iq^4 como função de q^4 é mostrado pelos círculos abertos em preto e a linha contínua vermelha refere-se ao ajuste linear realizado entre as duas demarcações verticais</i> | <i>21</i> |
| <i>Figura 09</i> | <i>Intensidade como função de q em escalas logarítmicas. Os círculos pretos abertos mostram os dados experimentais e a linha em vermelho o ajuste à curva na região de Porod</i> | <i>22</i> |
| <i>Figura 10</i> | <i>Logaritmo natural da intensidade espalhada, $\ln(I)$, como função de q^2. Os círculos em preto mostram a intensidade experimental e a linha em vermelho o melhor ajuste usando a lei de Guinier.....</i> | <i>24</i> |
| <i>Figura 11</i> | <i>Processo de moagem dos reagentes usando almofariz e pistilo (à esquerda), e processo de fusão dos reagentes colocando o pó moído em um cadinho de alumina e elevando a temperatura até 1045°C durante 1 hora (à direita)</i> | <i>28</i> |

| | |
|--|-----------|
| <i>Figura 12 Sistema de “splat cooling” usado para fabricação das nossas amostras</i> | <i>28</i> |
| <i>Figura 13 Foto do Porta-Amostras utilizado para a medida dos espalhamentos de raios X a baixo e alto ângulo. Na parte de cima é possível visualizar todo o porta-amostras inclusive com sua base para conexão e fixação no forno, e na parte de baixo também pode-se observar ampliadamente a posição ‘em pé’ em que a amostra é colocada, bem como o termopar de medida de temperatura logo abaixo da amostra</i> | <i>30</i> |
| <i>Figura 14 Fixação do porta-amostras no forno. Após a incidência do feixe incidente de raios X sobre a amostra pode-se coletar o espalhamento de raios X a baixo (SAXS) e alto ângulo (WAXS).</i> | <i>30</i> |
| <i>Figura 15 Arranjo experimental usado na linha de luz SAXS 2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – SP. Na foto superior é possível observar a montagem dos dois detectores utilizados para espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e a alto ângulo (WAXS). Já na foto inferior pode-se visualizar mais detalhadamente o forno onde as amostras foram colocadas</i> | <i>32</i> |
| <i>Figura 16 Arranjo experimental usado para obtenção das medidas simultâneas de SAXS e WAXS.</i> | <i>32</i> |
| <i>Figura 17 Figura esquemática do procedimento experimental para coleta de dados tanto para o aquecimento quanto para o resfriamento</i> | <i>34</i> |
| <i>Figura 18 Representação esquematizada mostrando as regiões da curva $V(R)$ para as quais as NPs estão cristalinas (azul) e fundidas (em branco). A linha vermelha no eixo R indica o raio limite R_0 que separa a fração das NPs fundidas das cristalinas. As barras ao lado direito de cada gráfico indicam a temperatura à qual as NPs estão submetidas e os círculos menores representam as NPs menores enquanto os círculos maiores representam as NPs maiores. Os círculos com seu interior quadriculado, em azul, representam as NPs em seu estado cristalino enquanto os círculos com seu interior inteiro branco representam as NPs fundidas</i> | <i>36</i> |
| <i>Figura 19 Fração de volume cristalina como função de R_0, obtida a partir da função distribuição de volumes determinada por SAXS usando a Eq. (52).</i> | <i>37</i> |
| <i>Figura 20 À esquerda: Intensidade difratada pelos nanocristais de bismuto para cada temperatura. À direita: razão do cálculo da área dos picos de difração do bismuto para cada temperatura pela área de difração em temperatura ambiente</i> | <i>38</i> |

| | |
|---|-----------|
| <i>Figura 21 Combinação das frações de volume cristalino obtidas pelos dois métodos de SAXS e WAXS. Em azul são mostradas as frações de volume cristalino como função de R (obtidas a partir da distribuição de volumes determinadas por SAXS) e em vermelho as frações de volume cristalino em função da temperatura (determinadas a partir da área dos picos de difração). Nas imagens (a), (b) e (c) a linha tracejada corresponde aos valores de fração cristalina iguais a 0,8, 0,5 e 0,2, respectivamente. (d) temperatura de fusão como função do raio obtidas dos gráficos em (a), (b) e (c).....</i> | <i>39</i> |
| <i>Figura 22 Intensidade de SAXS como função de q devido às NPs de Bi embebidas no vidro 72B₂O₃-28Na₂O para as diversas amostras estudadas. Os símbolos corespondem aos dados experimentais e a linhas contínuas ao melhor ajuste usando o programa GNOM.....</i> | <i>42</i> |
| <i>Figura 23 Funções V(R) das NPs de Bi embebidas em vidro, determinadas usando o programa GNOM</i> | <i>43</i> |
| <i>Figura 24 Raio de giro médio $\langle R_G \rangle$ como função da temperatura T para as diferentes amostras estudadas. Os símbolos quadrados (em vermelho) correspondem aos valores $\langle R_G \rangle$ durante o aquecimento e os círculos fechados (em azul) são os valores $\langle R_G \rangle$ durante o resfriamento das amostras.....</i> | <i>46</i> |
| <i>Figura 25 Coeficientes de expansão térmica linear α como função de $\langle R_G \rangle$ para os nanocristais e nanogotas de Bi. As linhas mostram os valores das mesmas grandezas para Bi massivo (bulk) cristalino e líquido.....</i> | <i>47</i> |
| <i>Figura 26 Raio de Giro como função da Temperatura para três ciclos sucessivos de aquecimento e resfriamento para a amostra Bi38</i> | <i>48</i> |
| <i>Figura 27 Razão entre as densidades do Bi líquido ρ_l e do Bi cristalino ρ_c em função de $\langle R_G \rangle$. A linha contínua acima é representa o mesmo valor ρ_l/ρ_c para o Bi massivo em T = 340 K (valor de temperatura próximo às temperaturas em que as transições líquido-cristal foram observadas – ver Fig. 24)</i> | <i>49</i> |
| <i>Figura 28 Intensidade de SAXS integrada Q como função da temperatura T para as diferentes amostras estudadas. Os símbolos quadrados (em vermelho) correspondem aos valores Q durante o aquecimento e os círculos fechados (em azul) são os valores Q durante o resfriamento das amostras.....</i> | <i>51</i> |
| <i>Figura 29 Intensidade difratada como função do ângulo de espalhamento da amostra Bi02 para várias temperaturas medidas durante o aquecimento para a amostra contendo nanocristais de Bi com raio médio igual a 63Å (a) e 24Å (b). As medidas foram feitas</i> | |

| | |
|---|----|
| usando radiação com comprimento de onda de 1,5498 Å. As linhas verticais, em preto, indicam os ângulos das linhas de difração para o bismuto com dimensões macroscópicas (bulk) a 293 K (extraídos da ficha cristalográfica JCPDS PDF No. 44-1246) | 53 |
| Figura 30 Intensidades difratadas determinadas usando a Eq. (59) pelas amostras Bi63 (a) e Bi24 (b) em função do ângulo 2θ para as temperaturas indicadas. As barras em cinza correspondem às linhas de difração para o caso do Bismuto bulk a 293K com comprimento de onda já citado acima | 55 |
| Figura 31 Curvas de intensidade difratada experimental (símbolos) e curva correspondendo ao melhor ajuste da Eq. (64) aos dados experimentais (linhas contínuas). O gráfico (a) corresponde a amostra Bi63 e o gráfico (b) corresponde a amostra Bi24 | 58 |
| Figura 32 Fração cristalina da reflexão (012) como função da temperatura durante o aquecimento da amostra Bi63 desde a temperatura ambiente até 520 K. São mostrados os valores com e sem a correção de Debye-Waller | 61 |
| Figura 33 Intensidades integradas do pico (012) e da parte amorfa em função da temperatura para a amostra Bi24. Para uma melhor comparação as curvas estão normalizadas de modo que na temperatura ambiente as curvas tenham o mesmo valor..... | 62 |
| Figura 34 Fração cristalina como função da temperatura para os três ciclos aquecimento-resfriamento para a amostra Bi38. Nas cores preta, azul e magenta são mostradas as frações cristalinas como função da temperatura durante os processos de aquecimento e resfriamento. Já na cor verde é mostrada a média para todos os três aquecimentos e para os três resfriamentos. Os quadrados com as mesmas cores correspondem a um mesmo ciclo..... | 63 |
| Figura 35 (a) Fração cristalina das nanopartículas de Bi versus a temperatura T durante o aquecimento para vidros contendo nanopartículas com diferentes distribuições de tamanhos. (b) o mesmo para a rampa de resfriamento. A legenda na figura mostra o diâmetro médio das nanopartículas em cada amostra, determinado através do procedimento descrito na Seção 4.2.1 | 65 |
| Figura 36 Diâmetro médio dos nanocristais de Bi $\langle M \rangle$ como função da temperatura para as amostras Bi38, Bi43, Bi49 e Bi63 (nanocristais com diâmetro médio maior) durante o aquecimento (a) e resfriamento das amostras (b)..... | 67 |
| Figura 37 Diâmetro médio $\langle M \rangle$ dos nanocristais de Bi como função da temperatura para as amostras Bi17, Bi24 e Bi30 (nanocristais | |

| | |
|--|----|
| com diâmetro médio menor) durante o aquecimento (a) e resfriamento das amostras (b) | 68 |
| Figura 38 Parâmetros de rede a em função da temperatura durante o aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra Bi38 contendo nanopartículas de Bi. (c) e (d) o mesmo para o parâmetro de rede c . As diferentes cores nos gráficos representam os diferentes ciclos de aquecimento-resfriamento..... | 70 |
| Figura 39 (a) Parâmetro de rede a da cela unitária dos nanocristais de Bi como função da temperatura para amostras contendo nanocristais de Bi com diferentes distribuições de tamanho. O gráfico à esquerda foi determinado das curvas de intensidade difratada durante o aquecimento das amostras e o da esquerda foi obtido durante o processo de resfriamento da amostra. (b) o mesmo para o parâmetro de rede c . A curva contínua em marrom nos gráficos representa o valor dos parâmetros de rede da estrutura cristalina do Bi massivo (bulk), utilizando-se da expansão térmica respectiva para os parâmetros a e c | 72 |
| Figura 40 (a) Parâmetro de rede a dos nanocristais de Bi em $T = 300\text{ K}$ em função do diâmetro médio para as diferentes amostras estudadas. (b) o mesmo para o parâmetro de rede c | 73 |
| Figura 41 Coeficientes de expansão térmica dos nanocristais de Bi como função do diâmetro médio das nanopartículas embebidas no vidro $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ obtidas através da dependência com a temperatura dos parâmetros de rede a e c dos cristais. Em pontilhado é apresentada a média das expansões térmicas tomadas sobre todas as amostras. As linhas contínuas representam as expansões térmicas do Bi massivo..... | 74 |
| Figura 42 Temperatura de fusão T_f como função do raio R das NPs de Bi para as diversas amostras estudadas..... | 76 |
| Figura 43 Temperatura de cristalização T_c das NPs de Bi como função do raio R para cada uma das amostras estudadas | 77 |
| Figura 44 Temperatura de Fusão como função do inverso do Raio das NPs para os casos em que não foi considerado um raio limite de estrutura cristalina (em preto) e que foi considerado (em vermelho). Amostra estudada nesse caso: Bi17..... | 80 |
| Figura 45 $T_f \times 1/R$ para nanoparticulas de Bi embebidas no vidro $72\text{B}_2\text{O}_3\text{-}28\text{Na}_2\text{O}$, determinadas a partir dos intensidades de WAXS e SAXS usando o conjunto de dados de todas as amostras. A linha reta é o melhor ajuste aos dados experimentais assumindo a dependência linear prevista pela Eq. (89). | 81 |

- Figura 46 Temperatura de fusão (quadrados fechados) e de cristalização (quadrados abertos) como função do inverso do raio $1/R$ para todas as amostras estudadas. Para facilitar a visualização o eixo superior mostra os valores correspondentes de R 85*
- Figura 47 (a) Intensidade versus ângulo de espalhamento 2θ calculada para nanocristais de Bi com diferentes valores de raio R . Os valores na legenda correspondem aos valores de raio em Å. (b) Detalhe do gráfico anterior, em escala logarítmica, mostrando as intensidades das reflexões (012) do Bi como função do ângulo de espalhamento 2θ para nanopartículas de Bi com os valores de raio (em Å) indicados na figura. As curvas correspondem aos valores de intensidade calculados usando a equação de Debye usando os valores de a e c do Bi massivo para a temperatura ambiente. As setas em (b) indicam a posição do máximo nas curvas 87*
- Figura 48 (a) Parâmetro de rede a e (b) parâmetro de rede c do Bi determinado usando a função descrita na Seção 4.2.1 nas curvas calculadas através da Eq. de Debye. As linhas pontilhadas indicam os parâmetros de rede do Bi cristalino com dimensões macroscópicas (massivo)..... 88*

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----------|
| <i>Tabela 01 Temperaturas e Tempos de Tratamento para as sete amostras que foram utilizadas nesse estudo.....</i> | <i>29</i> |
| <i>Tabela 02 Raio médio $\langle R \rangle$ e desvio padrão σ_R, determinados a partir da função distribuição de raios $N(R)$ para as NPs de Bi embebidas nas diferentes amostra do vidro $72B_2O_3-28Na_2O$. O número junto ao nome da amostra corresponde ao raio médio das NPs arredondado na casa da unidade.....</i> | <i>43</i> |
| <i>Tabela 03 Contrações dos parâmetros de rede a e c calculadas para cristais de Bi com diferentes valores de R usando a Eq. (73)</i> | <i>89</i> |

Sumário

| | |
|--|-----------|
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Técnicas de Caracterização | 5 |
| 2.1 Difração de raios X..... | 5 |
| 2.1.1 Espalhamento por um cristal: Lei de Bragg | 6 |
| 2.1.2 Efeito da temperatura nos picos de difração | 8 |
| 2.1.2.1 Expansão térmica | 9 |
| 2.1.2.2 Efeito de Debye-Waller..... | 10 |
| 2.1.3 Difração por pequenos cristais | 12 |
| 2.1.3.1 Equação de Scherrer | 12 |
| 2.1.3.2 Equação de Debye | 13 |
| 2.2 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) | 14 |
| 2.2.1 Arranjo experimental..... | 15 |
| 2.2.2 Espalhamento de Raios X por partículas..... | 16 |
| 2.2.3 Nanopartículas imersas em uma matriz homogênea | 16 |
| 2.2.3.1 Sistema monodisperso..... | 17 |
| 2.2.3.2 Sistema polidisperso..... | 18 |
| 2.2.4 Lei de Porod | 19 |
| 2.2.5 Lei de Guinier..... | 22 |
| 2.2.6 Intensidade Integrada Q..... | 24 |
| 3 Procedimento Experimental | 27 |
| 3.1 Preparação das Amostras..... | 27 |
| 3.2 Procedimento Experimental | 29 |
| 3.3 Metodologia..... | 34 |
| 4 Resultados | 40 |
| 4.1 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)..... | 41 |
| 4.1.1 Modelagem das curvas de SAXS | 41 |

| | |
|--|-----------|
| 4.1.2 Raio de Giro | 44 |
| 4.1.3 Intensidade de SAXS integrada Q..... | 49 |
| 4.2 Espalhamento de raios X a alto ângulo | 51 |
| 4.2.1 Modelagem..... | 56 |
| 4.2.2 Intensidade integrada e volume total ocupado pelos nanocristais..... | 59 |
| 4.2.2.1 Correção de Debye-Waller (efeito da temperatura) na fração cristalina. | 59 |
| 4.2.2.2 Correlação entre o volume da fração cristalina e volume da fração de nanocristais fundidos..... | 61 |
| 4.2.2.3 Análise da reprodutibilidade para diversos ciclos de subida e descida de temperatura..... | 62 |
| 4.2.2.4 Dependência da intensidade difratada com a temperatura em amostras contendo conjuntos de nanocristais de Bi com diferentes valores de raio médio. | 64 |
| 4.2.3 Diâmetro médio das nanopartículas que se encontram na fase cristalina | 66 |
| 4.2.4 Parâmetros de rede | 68 |
| 4.2.4.1 Verificação da reprodutibilidade dos resultados | 68 |
| 4.2.4.2 Parâmetros de rede a e c em função da temperatura para diversos vidros contendo nanocristais com diferentes valores de raio médio..... | 71 |
| 4.3 Temperaturas de fusão e de cristalização como função do raio das nanopartículas de Bi | 74 |
| 4.3.1 Temperatura de fusão como função do raio das NPs de Bi..... | 75 |
| 4.3.2 Temperatura de cristalização como função do raio das NPs de Bi | 76 |
| 5 Discussão | 78 |
| 5.1 Temperaturas de fusão como função do raio..... | 78 |
| 5.1.1 Temperatura de cristalização como função do raio e comparação com a temperatura de fusão | 82 |
| 5.2 Parâmetros de rede dos nanocristais..... | 85 |
| 5.3 Expansão térmica das NPs de Bi | 90 |
| 5.3.1 coeficiente de expansão térmica dos nanocristais | 90 |

| | |
|---|-----------|
| 5.3.1.1 Coeficiente de expansão térmica das nanogotas | 91 |
| 6 Conclusões | 92 |
| 7 Bibliografia..... | 95 |

Capítulo 1

Introdução

Até algumas décadas, quando se buscava a obtenção de materiais com diferentes propriedades, um recurso amplamente utilizado era a escolha de materiais com composições adequadas, muitas vezes utilizando diferentes tipos de átomos. Desde então, avanços científicos, tanto teóricos como experimentais, mostraram que, em vários casos, as propriedades químicas e físicas de um dado material podem variar consideravelmente dependendo do tamanho com que ele se apresenta [1-5].

O efeito do tamanho é marcante nos casos em que o material tem dimensões pequenas, indo desde alguns nanômetros até algumas dezenas de nanômetros. Nesse caso, além das propriedades poderem ser significativamente diferentes das propriedades que o mesmo material apresenta na sua forma massiva (da ordem de micrometros ou acima), elas são ainda função do tamanho das nanopartículas (NPs), podendo variar numa ampla faixa de valores.

Esses resultados deram lugar às perspectivas promissoras de se obter um material com certas características específicas através da manipulação do tamanho das NPs. Especial interesse nas NPs está na possibilidade de aplicação em tecnologia. Em particular, NPs metálicas [6, 7] e semicondutoras [8, 9] têm atraído a atenção de vários pesquisadores devido às suas propriedades ópticas peculiares. No caso das NPs semicondutoras, por exemplo, a energia associada ao *gap* semicondutor é função (entre outros parâmetros) do raio das NPs [10]. Nesse caso, além das propriedades únicas desses materiais, existe ainda a perspectiva de produção de dispositivos com dimensões reduzidas, possibilitando diminuir ainda mais as dimensões dos mesmo. Além do interesse nas NPs para fins tecnológicos, existe ainda o interesse na caracterização estrutural das NPs com a finalidade de compreender melhor as suas propriedades físicas e químicas.

Por outro lado, ao mesmo tempo em que as possibilidades associadas à aplicação tecnológica das NPs (nanotecnologia) têm despertado grande interesse na comunidade

científica, existem vários desafios que devem ser superados. Entre eles estão, por exemplo, a obtenção de processos de preparação de NPs com tamanho médio e dispersão em tamanho preestabelecidos.

Nesse sentido, diferentes rotas de preparação de NPs têm sido utilizadas. Entre as mais promissoras estão os métodos químicos onde as partículas são obtidas por reações em meio líquido, nos quais se dá a formação de pequenos núcleos precursores das NPs que crescem até determinados tamanhos e depois esse crescimento é interrompido (por exemplo, diluindo a solução). Outros métodos envolvem a fusão de reagentes seguidos de resfriamento rápido e tratamentos térmicos em temperaturas favoráveis à formação e crescimento das NPs [11, 12]. Nesse caso, as NPs são obtidas através da separação de fases em fases sólidas saturadas com os elementos ou moléculas que darão origem às NPs. Os processos nos quais as NPs crescem a partir da agregação de átomos inicialmente isolados são chamados de métodos *bottom-up* [13]. Em outros métodos, chamados *top-down*, as nanopartículas podem ser obtidas a partir de precursores com dimensões macroscópicas, como no método moagem mecânica [14] e a ablação a laser [15], por exemplo.

Além da obtenção desses materiais com as dimensões que lhes confirmam propriedades de interesse, outro desafio é que os mesmos se mantenham estruturalmente estáveis nas condições que os dispositivos serão utilizados. Por exemplo, em muitos dos casos as propriedades dos nanomateriais dependem do estado das NPs (sólido ou líquido). Nesse sentido, o conhecimento de propriedades térmicas, como a temperatura de fusão e cristalização das NPs, é de óbvio interesse.

Estudos feitos por Takagi (1954) [16], onde esses efeitos foram experimentalmente observados pela primeira vez, mostraram que as temperaturas de fusão e de cristalização de partículas com dimensões nanométricas podem ser muito inferiores as temperaturas em que se dão esses processos nos mesmos materiais com dimensões macroscópicas (material massivo). A razão para esse comportamento peculiar está relacionada à fração relativamente alta de átomos na superfície das NPs comparada com o material massivo.

Embora a primeira observação experimental desse efeito tenha se dado só em 1954, esse comportamento já havia sido previsto anteriormente por Thomson (1871) [17]. Desde então, um grande número de trabalhos, experimentais e teóricos, vem sendo publicados sobre esse tema. Nessas publicações são reportadas transições sólido-líquido e líquido-sólido de NPs de diferentes composições, depositadas sobre substratos [18-20] ou embebidas em diferentes matrizes [21-23].

Com relação aos métodos de caracterização, são vários os descritos na literatura [24]. Eles envolvem, entre outros, estudos por microscopia eletrônica, difração e espalhamento de raios X, métodos que se utilizam da mudança de propriedades ópticas e métodos calorimétricos.

O objetivo desta dissertação é a caracterização estrutural de NPs esféricas de Bi no vidro $72\text{B}_2\text{O}_3\text{-}28\text{Na}_2\text{O}$ durante as transições da fase cristalina para a fase líquida e da fase líquida para a fase cristalina das NPs. Especial interesse será dado à determinação da dependência entre as temperaturas de fusão e cristalização com o raio das NPs. Nesta dissertação será usado o método de medidas simultâneas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e difração de raios X, descrito na Seção 3.3, para o estudo das transições de fase. Esse método já foi utilizado anteriormente no estudo dessas transições de fase em NPs de Bi, porém para uma única amostra [25]. A escolha do uso desse método se deveu ao fato de que resultados de estudos anteriores sugerem que ele seja mais preciso que outros métodos onde as temperaturas de fusão e cristalização são muitas vezes determinadas em relação ao raio médio de populações de NPs, que podem apresentar dispersões em tamanho elevadas levando a resultados menos precisos. Além disso, ele possibilita, a partir de uma única amostra, obter as temperaturas de fusão T_f e cristalização T_c como função do raio R para todo intervalo de tamanhos de NPs presente na amostra [25, 26].

No presente trabalho, o método será aplicado no estudo das transições sólido-líquido e líquido sólido em várias amostras com populações de NPs de Bi com diferentes valores de raio médio e diferentes dispersões em tamanho. Isso possibilitará ampliar o intervalo de valores de raio para o qual as temperaturas de fusão e cristalização dessas NPs serão conhecidas. Além disso, a aplicação do método em amostras com diferentes raios médios permitem uma sobreposição das curvas de temperatura de fusão como função do raio $T_f \times R$ e temperatura de cristalização como função do raio $T_c \times R$ nos intervalos de raios existentes nas amostras. Desse modo, essa sobreposição de resultados para diferentes amostras nos permitiu ainda avaliar pela primeira vez a confiabilidade dos dados e possíveis limitações desse método.

Além da determinação das funções $T_f(R)$ e $T_c(R)$ os resultados obtidos aplicando as técnicas de espalhamento de raios X a baixo ângulo e difração de raios X, ou espalhamento a alto ângulo (WAXS) permitiram a determinação dos coeficientes de expansão térmica dos nanocristais e das nanogotas de Bi.

A escolha em particular do Bi se deveu a sua elevada densidade eletrônica, o que lhe confere alta eficiência no processo de empalhamento de raios X. Além disso, o Bi apresenta

baixa temperatura de fusão (544,4 K), o que permite o estudo das transições em temperaturas relativamente baixas. Por outro lado, o vidro sódio-borato ($72\text{B}_2\text{O}_3\text{-}28\text{Na}_2\text{O}$) foi escolhido porque ele possui uma densidade menor, maximizando o contraste entre a densidade eletrônica das NP e a densidade eletrônica matriz e, portanto, também a intensidade de raios X espalhada [27].

A dissertação está assim estruturada: no Capítulo 2 é apresentada a base das duas técnicas de caracterização utilizadas no estudo, SAXS e WAXS. No Capítulo 3 está descrito como foram preparadas as amostras e como as medidas simultâneas de SAXS/WAXS em função da temperatura permitiram a determinação das temperaturas de fusão e cristalização como função de um raio das NPs de Bi. No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos usando as técnicas SAXS e WAXS como função da temperatura. No Capítulo 5 são discutidos os resultados apresentados no Capítulo 4, onde os mesmos são comparados com modelos teóricos e resultados de estudos anteriores. Por fim, as conclusões obtidas nesse estudo são apresentadas no Capítulo 6.

Capítulo 2

Técnicas de Caracterização

Esse capítulo tem por finalidade descrever brevemente os fundamentos das técnicas de caracterização utilizadas no estudo da temperatura de fusão e cristalização de NPs de Bismuto imersas no vidro sódio-borato $72B_2O_3 + 28Na_2CO_3$.

As técnicas utilizadas foram: i) a difração de raios X (ou Espalhamento de Raios X a Alto Ângulo – do inglês *Wide-Angle X-Ray Scattering* – WAXS) e ii) o Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (do inglês *Small-Angle X-Ray Scattering* - SAXS). Essas técnicas serão abordadas nas Seções 2.1 e 2.2, respectivamente.

2.1 Difração de raios X

Os raios X, assim como a própria luz visível, são ondas eletromagnéticas. Normalmente, os comprimentos de onda usados em difração de raios X estão localizados entre 0,5-2,5 Å. Os raios X, como radiação eletromagnética, interagem com os elétrons dos materiais podendo gerar padrões de interferências. Por isso, eles são uma ótima ferramenta para estudar estruturas atômicas e moleculares. Nesse sentido, eles são amplamente usados para estudo de sistemas cristalinos, apesar de também fornecerem informações estruturais de materiais amorfos (correlação de curto alcance) [28-30]. Essa Seção não tem como objetivo uma descrição detalhada de todos os aspectos da difração, já que são muito amplos. Dessa forma, apenas os aspectos úteis para o presente trabalho serão brevemente destacados. Informações adicionais, complementares e mais detalhadas, podem ser encontradas nas referências [28-31]. Primeiramente nessa Seção serão introduzidos alguns conceitos de

espalhamento e da interação dos raios X com elétrons e átomos. Em seguida, serão abordados o efeito de difração gerado por cristais (Seção 2.2.1), efeito da temperatura (Seção 2.2.1) e do tamanho dos cristais (Seção 2.2.3) nos picos de difração.

Do ponto de vista clássico, quando uma onda eletromagnética interage com um elétron, acaba por colocar esse elétron em um movimento oscilatório em torno de sua posição média, de forma que esse elétron é acelerado e desacelerado continuamente enquanto sujeito ao campo eletromagnético. Partículas com carga, como os elétrons, emitem radiação ao serem acelerados ou desacelerados. No caso dos átomos, o espalhamento total será obtido através da soma dos espalhamentos gerados por todos os elétrons.

Por outro lado, ainda há o espalhamento gerado pelo efeito Compton, no qual os fótons transmitem momento aos elétrons e têm sua frequência de onda diminuída pela transmissão de energia [29, 30]. Entretanto, normalmente o espalhamento gerado pelo efeito Compton na faixa de energias dos raios X usualmente utilizados em SAXS e WAXS (0,5 – 2 Å) é muito pequeno, e, em geral, pode ser desconsiderado. A razão disso é que apenas os elétrons mais fracamente ligados serão os que contribuirão para esse efeito, e os mesmos representam uma fração pequena quando comparados com todos os elétrons no átomo [29].

2.1.1 Espalhamento por um cristal: Lei de Bragg

Podemos definir um feixe difratado como composto por várias ondas espalhadas reforçando mutuamente uma à outra. Como visto anteriormente, o espalhamento gerado por um átomo é a soma das contribuições de espalhamento geradas por cada elétron que o constitui [29]. Dessa forma, podemos considerar os átomos como centros espalhadores de raios X e analisar qual é o espalhamento gerado por um cristal, que é formado por conjuntos organizados de átomos dispostos periodicamente. Nas condições especiais da figura abaixo (Fig. 1), em que supomos três camadas atômicas com distâncias interplanares d , o feixe difratado formado é o mostrado na figura, fazendo um ângulo θ de reflexão igual ao ângulo θ de incidência. Primeiro, de maneira mais simples podemos analisar separadamente o espalhamento dos raios X gerado pelo primeiro plano de átomos no qual se encontram os átomos P e K.

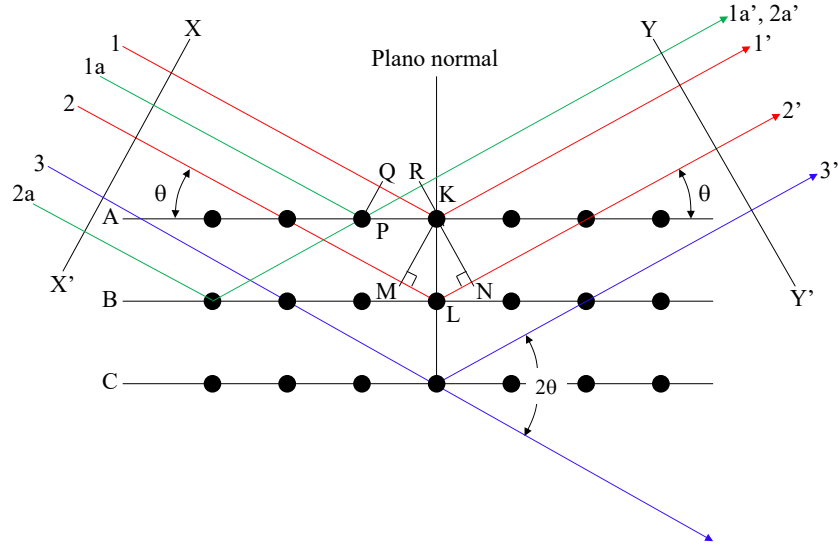


Figura 1: Difração de raios X por um cristal. Considerando os diferentes raios incidentes e as interações com cada plano atômico, podemos interpretar as diferenças de caminho geometricamente e determinar as condições angulares necessárias para haver interferência construtiva [29].

Considerando os raios 1 e 1a do feixe incidente na Fig. 1, e considerando a incidência sobre os átomos P e K do primeiro plano de átomos, temos que eles irão espalhar em todas as direções, porém, nas direções 1' e 1a' é que esses feixes espalhados estarão completamente em fase um com o outro e irão interferir construtivamente, onde seus ângulos de incidência e reflexão são iguais. Isso ocorre porque a diferença de caminho entre os dois feixes pelas frentes de onda XX' e YY' será nula:

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0. \quad (1)$$

Da mesma forma, os espalhamentos gerados por todos os átomos pertencentes a esse primeiro plano estarão em fase entre si e somarão suas contribuições ao feixe difratado. Isso apenas será verdade para cada plano de átomos separadamente, e agora é necessário encontrar qual a condição de reforço dos espalhamentos para átomos em diferentes planos atômicos. Tomando agora como base da nossa análise os raios 1 e 2 do feixe incidente, supomos então que eles serão espalhados pelos átomos K e L, por exemplo. A diferença de caminho entre esses dois raios espalhados será:

$$ML + LN = d \sin \theta + d \sin \theta. \quad (2)$$

Os raios espalhados 1' e 2' estarão em fase apenas se a diferença de caminho percorrida por cada raio espalhado for igual a um número inteiro n de comprimentos de onda, ou seja:

$$ML + LN = d \sin \theta + d \sin \theta = n\lambda, \quad (3)$$

ou

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (4)$$

Essa equação é conhecida como lei de Bragg, e é a condição essencial que precisa ser satisfeita para se obter interferência completamente construtiva. O valor n é chamado ordem de difração e apenas pode possuir valores inteiros. d se refere à distância interplanar entre diferentes famílias de planos atômicos. Todas as estruturas cristalinas possuem certo arranjo periódico mínimo, chamado de cela unitária, que quando repetido, recobre a estrutura do cristal. Um cristal é constituído essencialmente por diversas celas unitárias. Dessa forma, cada estrutura cristalina é caracterizada pela sua cela unitária, e cada cela possui diferentes famílias de planos atômicos. Associados às celas unitárias, podemos descrever diferentes famílias de planos atômicos através dos índices de Miller h,k,l [29-31]. De forma geral, a equação de Bragg pode ser escrita como:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (5)$$

onde d_{hkl} se refere à distância interplanar associada aos índices de Miller hkl , e θ_{hkl} será o ângulo onde ocorrerá interferência construtiva associada à distância interplanar d_{hkl} .

2.1.2 Efeito da temperatura nos picos de difração

Com base nos conceitos da teoria cinética da matéria, os átomos descrevem pequenas vibrações em torno de suas posições de equilíbrio, e a amplitude dessas vibrações aumenta com o aumento da temperatura devido ao aumento da sua energia cinética. Esse aumento da temperatura acaba afetando os picos de difração de duas maneiras diferentes. Primeiro deslocando o pico de difração para ângulos ligeiramente diferentes na medida em que a temperatura aumenta (explicado pela expansão térmica), e segundo; ocorre uma diminuição da intensidade difratada (efeito de Debye-Waller). Esses efeitos serão descritos a seguir, e o conhecimento dos mesmos é de fundamental importância para uma interpretação correta das

medidas de WAXS em temperaturas diferentes, além de permitir a determinação dos coeficientes de expansão térmica dos cristais.

2.1.2.1 Expansão térmica

Em princípio, o fato de uma maior agitação térmica dos átomos como função do aumento da temperatura não explica uma variação na distância interatômica, apenas retrata que os átomos estarão oscilando ao redor da sua posição média com amplitudes maiores do que em temperaturas mais baixas. Entretanto, a razão para esse efeito ser observado se torna visível quando a curva do potencial como função da distância interatômica é considerada [31]. Considerando a Fig. 2, a linha contínua em azul do potencial possui um mínimo de energia na separação de equilíbrio r_0 , na temperatura do zero absoluto.

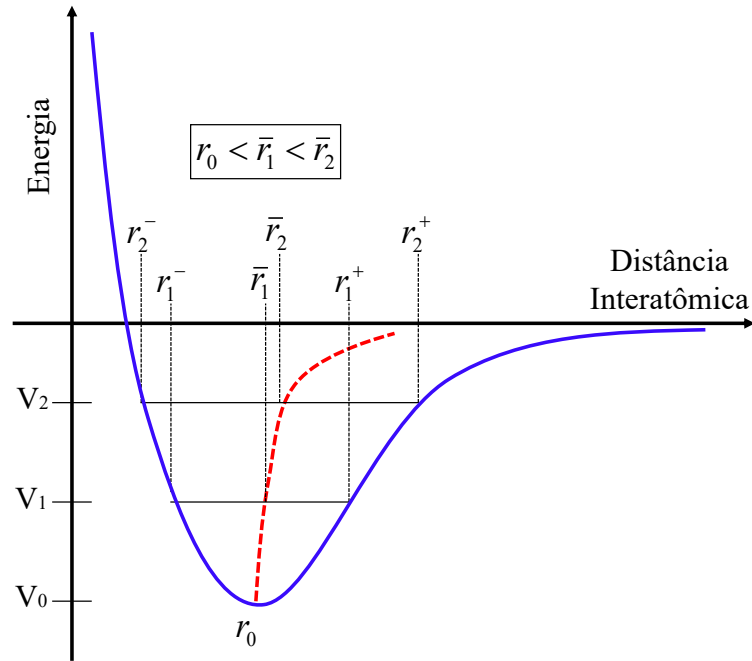


Figura 2: Curva do potencial como função da distância interatômica.

À medida que a temperatura do cristal aumenta a energia cinética também aumenta, por exemplo, até V_1 . Nessa energia os átomos podem oscilar entre os extremos r_1^+ e r_1^- . Aumentando a temperatura ainda mais, indicada pela energia V_2 , existem dois novos limites r_2^+ e r_2^- , e assim por diante. Nessa ilustração, fica claro que aumentar a temperatura aumenta a amplitude de vibração dos átomos, mas ela mostra também que os valores da média entre as posições limites r^+ e r^- também aumenta com o aumento das amplitudes de vibração. Esta é a razão da expansão térmica dos cristais, cuja magnitude e natureza são determinadas pela

assimetria da curva de energia, a qual, por sua vez, é uma função da natureza das ligações interatômicas dos cristais [31].

Partindo, então, do princípio de que a temperatura pode exercer influência na distância interatômica, podemos prever que isso acarretará em uma variação do parâmetro de rede do cristal [29-31]. Essa variação no parâmetro de rede, por sua vez, irá deslocar a posição do pico de difração, de acordo com a equação de Bragg (Eq. 5).

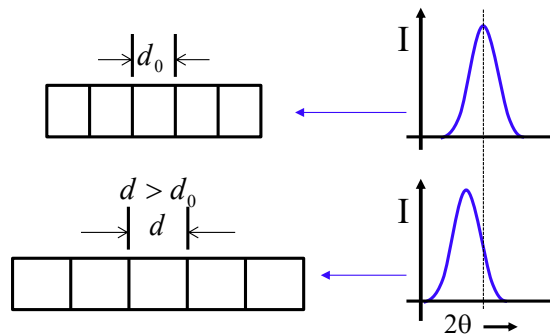


Figura 3: Efeito do aumento do parâmetro de rede na posição do pico difratado.

Com isso, a partir de medidas de difração de raios X como função da temperatura, é possível se determinar o coeficiente de expansão térmica ao longo de qualquer eixo cristalográfico através dos valores dos parâmetros de rede como função da temperatura, e é obtido isolando-se o coeficiente de expansão térmica na própria equação da dilatação térmica linear dos materiais:

$$\alpha = \frac{\Delta a / a_0}{\Delta T} \quad (6)$$

sendo a o parâmetro de rede do cristal, ΔT a diferença de temperaturas de onde se determinou Δa , e α o coeficiente de expansão térmica ao longo do eixo cristalográfico a .

2.1.2.2 Efeito de Debye-Waller

Além do efeito da variação nos parâmetros de rede, quanto mais alta a temperatura, e consequentemente a amplitude dessa vibração, menos intenso os picos difratados vão se tornando. Para materiais estudados em temperaturas bem abaixo do seu ponto de fusão, os efeitos associados às vibrações térmicas são menos importantes. Porém, no momento em que a temperatura vai sendo aumentada e vai se aproximando da temperatura de fusão do material,

as intensidades dos picos de difração vão se tornando significativamente menos intensas [28-31].

A influência da vibração térmica na intensidade difratada foi determinado por Debye e Waller, introduzindo o fator de correção e^{-2M} na expressão da intensidade. E M é dado por [30]:

$$M = F \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}. \quad (7)$$

onde F é dado por:

$$F = \frac{6h^2T}{m_a k \Theta^2} \left[\phi(x) + \frac{1}{4} \right], \quad (8)$$

sendo m_a a massa do átomo, h a constante de Planck, k a constante de Boltzman, $x = \Theta/T$, onde Θ é a chamada temperatura de Debye de um cristal e T é a temperatura na qual a medida foi realizada, ambas expressas em unidades de graus absoluta (K). O termo $\phi(x)$ é uma função, chamada de função de Debye, e é dada por:

$$\phi(x) = \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1}. \quad (9)$$

Qualitativamente, concluímos através da Eq. (8) que o fator e^{-2M} decresce a medida que o ângulo 2θ aumenta. Portanto, esse termo afeta mais significativamente os picos a ângulos mais altos. Também é interessante notar que a amplitude média da vibração atômica não depende apenas da temperatura, mas também depende das constantes elásticas do cristal. Para qualquer temperatura analisada, quanto menor for a dureza do cristal, maior será a amplitude de vibração dos átomos. Isso significa que, para uma dada temperatura, a amplitude da vibração é muito maior para um metal “macio” (com baixo ponto de fusão) como o chumbo, por exemplo.

Além do efeito descrito, a vibração térmica dos átomos apresenta outro efeito nos picos de difração. Enquanto diminui a intensidade os picos de difração, a vibração causa algum espalhamento difuso em todas as direções. Isso é também conhecido como TDS (*temperature-diffuse scattering*, mostrado na Fig. 4), contribuindo para o aumento do *background*, e essa intensidade aumenta com o aumento do ângulo.

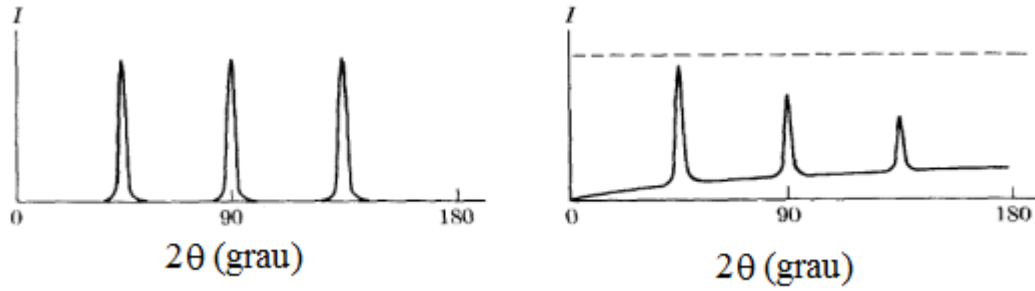


Figura 4: Efeito da temperatura na difração de um material. À esquerda é mostrado um esquema de um perfil de difração em uma temperatura mais baixa. Já à direita, em temperaturas onde a agitação dos átomos começa a ser maior, podemos notar o aumento do TDS para ângulos maiores e a diminuição na intensidade dos picos também como função do ângulo de difração [29].

2.1.3 Difração por pequenos cristais

Para cristais de diâmetro tipicamente abaixo de $0,1\mu\text{m}$ [28], o seu reduzido tamanho acaba por gerar efeitos nos picos de difração. Um desses efeitos é o alargamento do pico de difração à medida que o diâmetro do nanocristal diminui. Isso proporciona um método experimental para a determinação do tamanho de cristais submicrométricos, que será descrito na Seção 2.2.3.1. Além disso, outro efeito relacionado ao seu reduzido tamanho é um deslocamento do pico para ângulos maiores (que será mostrado na Seção 5.2) na medida em que o tamanho diminui, e será abordado na Seção 2.2.3.2.

2.1.3.1 Equação de Scherrer

Quando cristais macroscópicos são os objetos de estudo por difração de raios X, o pico difratado por esse cristal apresenta uma largura muito fina. Esta largura está associada apenas à largura instrumental, ou seja, o próprio alargamento gerado pelos instrumentos de medida e pela própria qualidade do cristal. De acordo com Scherrer [28], o diâmetro de cristais de forma especificamente esférica está relacionado com a largura integral do pico de difração $B(2\theta)$, medido em radianos, através da relação:

$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{B(2\theta_B) \cos \theta_B} \quad (10)$$

onde θ_B é o ângulo de Bragg do pico de difração, $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio dos cristalitos e a largura integral da linha $B(2\theta_B)$ é encontrada através da razão entre a área A do pico de difração e a intensidade máxima do pico I_{max} [28]:

$$B(2\theta) = A/I_{max}. \quad (11)$$

Entretanto, antes de usar o valor encontrado para a largura integral da linha na equação de Scherrer, é necessário primeiramente descontar os efeitos de alargamento instrumentais, de tal maneira que considerando o perfil de um pico de difração como descrito por uma função gaussiana:

$$B'(2\theta_B)^2 = B(2\theta_B)^2 + L_i^2 \quad (12)$$

onde L_i é o alargamento gerado por efeitos instrumentais (relacionado com as condições de divergência, monocromaticidade e dimensões do feixe incidente [28]), $B(2\theta_B)$ é a largura intrínseca pico de difração e $B'(2\theta_B)$ é a largura medida experimentalmente. O alargamento instrumental L_i pode ser obtido medindo cristais macroscópicos e determinando a largura integral dos picos gerados por esses macrocristais.

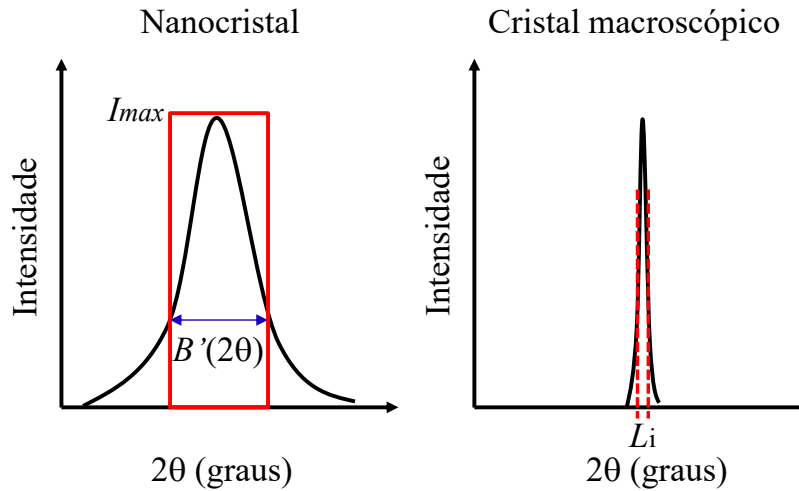


Figura 5: Alargamento no pico de difração gerado por pequenos cristais (à esquerda), e alargamento gerado por efeitos instrumentais (à direita).

Assumindo um perfil gaussiano aos picos de difração, essa largura integral será $B(2\theta_B) = \sqrt{2\pi}\sigma$, onde σ é o desvio padrão associado à essa gaussiana [25].

2.1.3.2 Equação de Debye

Agora, consideraremos a difração de um objeto (cristal) esférico composto de apenas um único tipo de átomo no qual as posições relativas desses átomos são fixas. Além disso,

assumiremos que todas as suas possíveis orientações com respeito ao feixe incidente são igualmente prováveis de maneira a observarmos apenas a intensidade difratada média. Na verdade, experimentalmente isso é o equivalente à difração observada por um conjunto de objetos idênticos com orientações e posições randômicas [28]. Nesse caso, a intensidade espalhada por unidade de ângulo sólido será (equação de Debye):

$$I_{Debye}(q) = N_C I_0 f(q)^2 \left[N + \sum_m \sum_{n \neq m} \frac{\sin(qr_{mn})}{qr_{mn}} \right] \quad (13)$$

onde N_C corresponde ao número de cristais, I_0 é a intensidade do feixe incidente, $f(q)$ é o fator de espalhamento atômico do átomo constituinte, r_{mn} é a distância entre o átomo m e o átomo n , N é o número total de átomos e q é o módulo do vetor de espalhamento $q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ e está relacionado com o ângulo de espalhamento 2θ e com o comprimento de onda da radiação incidente λ . A equação de Debye prevê qual será a intensidade como função do ângulo 2θ (ou do módulo do vetor de espalhamento q) para um arranjo qualquer de átomos [28]. Para comparações com a intensidade medida experimentalmente, ainda é necessário adicionar os fatores como: a absorção da amostra, o efeito de Debye-Waller e os efeitos instrumentais.

2.2 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

Diferentemente da difração de raios X, a técnica de SAXS permite o estudo tanto de estruturas cristalinas quanto de estruturas amorfas. Porém, a técnica de SAXS não é sensível quanto à organização ou não dos átomos, apenas sensível à contrastes de densidade eletrônica. Dessa forma, se a densidade eletrônica de um cristal e de um líquido for exatamente igual, e possuírem mesmo tamanho e forma, o espalhamento gerado à baixo ângulo será idêntico. O aparato experimental de SAXS é tipicamente usado para medir espalhamentos em ângulos abaixo dos 10° e em geometria de transmissão. Ele permite a determinação de diversos parâmetros estruturais como a função que descreve a distribuição de raios, o raio médio das partículas, dispersão relativa, o número de partículas bem como a sua forma, o raio de giro, entre outros. Na Seção 2.3.1 será mostrado o arranjo experimental através do qual as medidas de SAXS são obtidas, enquanto que nas seções seguintes será descrita brevemente a teoria por trás da técnica e os métodos de análise para a obtenção desses parâmetros. Um conhecimento mais aprofundado sobre os temas pode ser encontrado em [27, 32, 33].

2.2.1 Arranjo experimental

O arranjo experimental utilizado na técnica de SAXS é esquematizado na Fig. 6. Basicamente, um feixe de raios X monocromático é feito incidir sobre a amostra a ser estudada, e o feixe espalhado por essa amostra é medido por um detetor sensível à posição, sendo que em diversos arranjos é utilizado um detetor bidimensional. O feixe direto que atravessa a amostra possui intensidade muito alta e é barrado por um absorvedor de feixe direto, também conhecido como *beam stopper*, para não danificar o detetor.

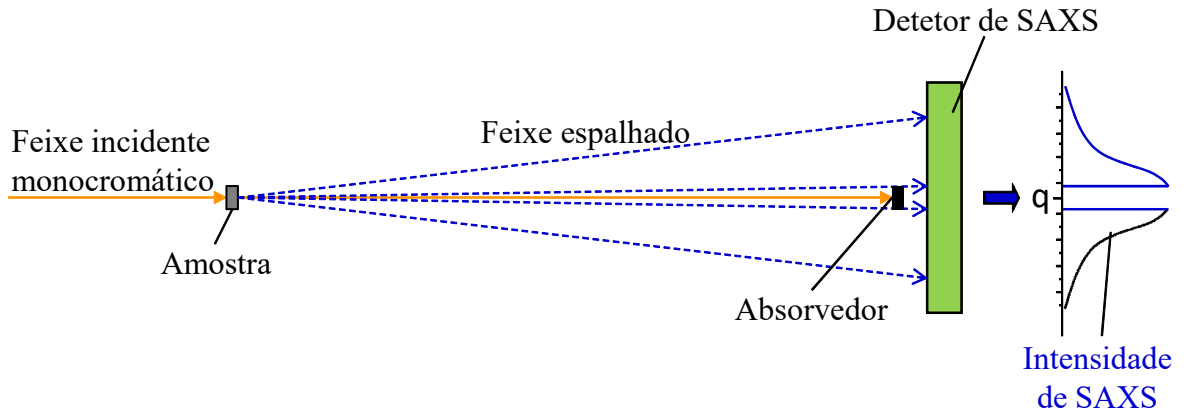


Figura 6: Arranjo experimental da técnica de SAXS.

A intensidade de SAXS é medida como função do módulo do vetor de espalhamento \vec{q} , que é dado pelo módulo da diferença entre os vetores de onda espalhado \vec{k} e incidente \vec{k}_0 , como mostrado na Fig. 7:

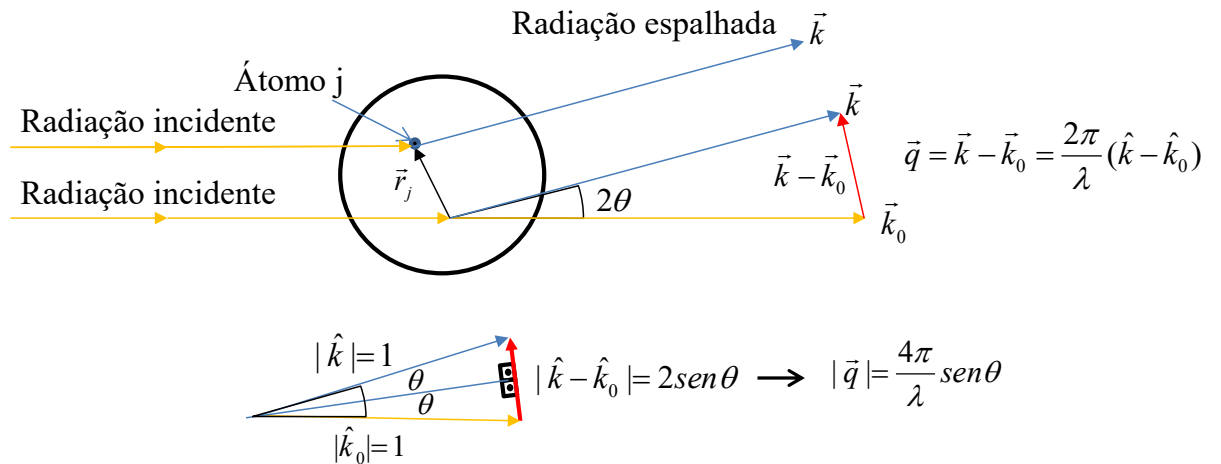


Figura 7: Espalhamento de raios X por um átomo j localizado em \vec{r}_j (acima), e a construção geométrica do vetor de espalhamento \vec{q} da diferença entre os vetores de onda espalhado e incidente como sendo $\vec{q} = 4\pi \sin \theta / \lambda$.

2.2.2 Espalhamento de Raios X por partículas

Para experimentos de SAXS, embora o fator de espalhamento atômico f dependa do ângulo de espalhamento 2θ , e consequentemente do vetor de espalhamento \vec{q} , a dependência de f com q é muito pequena dentro do intervalo em 2θ onde as medidas de SAXS são usualmente realizadas. Se $\rho(\vec{r})$ é uma função que descreve a densidade eletrônica de uma dada partícula, então a amplitude espalhada $A(\vec{q})$ por essa partícula é dada por [32]:

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV, \quad (14)$$

onde a integral é realizada sobre todo o seu volume.

Entretanto, a informação que pode ser obtida experimentalmente é a intensidade espalhada, que se relaciona com a amplitude da seguinte maneira:

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A(\vec{q})^* = |A(\vec{q})|^2 \quad (15)$$

Dessa forma, a intensidade espalhada como função do módulo do vetor de espalhamento será:

$$I(\vec{q}) = I_e(\vec{q}) \int_V \int_V \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2 \quad (16)$$

onde $I_e(\vec{q}) = A_e(\vec{q})A_e^*(\vec{q})$ é a intensidade espalhada por um elétron quando sujeito à mesma radiação incidente. A intensidade da Eq. (16) representa a transformada de Fourier da densidade eletrônica, envolvendo apenas a distância relativa $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ para cada par de pontos.

2.2.3 Nanopartículas imersas em uma matriz homogênea

No caso em que a partícula está imersa em um meio de densidade eletrônica constante ρ_0 , a amplitude de espalhamento de raios X a baixo ângulo associada a essa partícula é proporcional a diferença de densidade eletrônica entre a partícula e o meio [33]:

$$A_i(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \int [\rho(r) - \rho_0] e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV. \quad (17)$$

No caso em que a partícula possui simetria esférica, o espalhamento será isotrópico, e o fator $e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ pode ser substituído pelo seu valor tomado em média para todas as orientações:

$$\langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle = \frac{\text{sen}(qr)}{qr}. \quad (18)$$

A intensidade de espalhamento se torna:

$$I_i(q) = I_e(q) \frac{16\pi^2}{q^2} [\int [\rho(r) - \rho_0] \text{sen}(qr) r dR]^2 \quad (19)$$

Podendo ser percebido que a intensidade espalhada será proporcional ao quadrado da diferença de densidade eletrônica entre a partícula e o meio onde a mesma se encontra.

Quando um sistema é diluído, ou seja, constituído de partículas suficientemente afastadas umas das outras de tal maneira que os efeitos de interferência (correlação) entre as partículas possam ser desprezados, a intensidade total desse sistema é dado simplesmente pela soma das intensidades espalhadas individualmente por cada partícula [33]:

$$I(\vec{q}) = \sum_i n_i I_i(\vec{q}). \quad (20)$$

2.2.3.1 Sistema monodisperso

Para um sistema constituído de n partículas idênticas (sistema monodisperso) aleatoriamente orientadas, a intensidade é dada por [33]:

$$I(q) = n \langle I_i(\vec{q}) \rangle, \quad (21)$$

onde $\langle I_i(\vec{q}) \rangle = \langle A_i(\vec{q}) A_i^*(\vec{q}) \rangle$, é a média da intensidade espalhada por uma partícula i para todas as orientações possíveis da mesma.

Entretanto, $\langle I_i(\vec{q}) \rangle$ pode ser descrito em termos do fator de forma normalizado $P(q)$ [32], de maneira que:

$$I(q) = n I_e N_e^2 P(q), \quad (22)$$

onde $P(q)$ é definido de modo que $P(0) = 1$ e $N_e = \int (\rho(r) - \rho_0) dV$ é o número efetivo de elétrons que contribuem para o espalhamento.

As funções $P(q)$ possuem valores diferentes de acordo com as diferentes formas possíveis das partículas. No caso de partículas esféricas [32],

$$P(q, R) = \left[3 \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2. \quad (23)$$

2.2.3.2 Sistema polidisperso

Todavia, em um sistema constituído de partículas com a mesma forma e composição, porém com diferentes tamanhos, se tomarmos R como sendo um parâmetro que caracteriza o tamanho da partícula e $N(D)dR$ como sendo uma função contínua representando o número de partículas com tamanho entre D e $D + dD$, então a somatória descrita acima pode ser simplesmente substituída por uma integral, onde a intensidade espalhada por esse conjunto de partículas com tamanhos distintos será:

$$I(q) = \int I(q, D) N(D) dD. \quad (24)$$

Se as partículas possuírem densidade eletrônica ρ_p e estiverem imersas em um meio homogêneo com densidade eletrônica ρ_0 , então [27]:

$$I(q) = I_e (\rho_p - \rho_0)^2 \int v^2(D) P(q, D) N(D) dD, \quad (25)$$

onde $v(D)$ e $P(q, D)$ são o volume e o fator de forma, respectivamente, associados à partícula de tamanho D . Para partículas esféricas, o tamanho D será representado pelo raio R das partículas. Substituindo então o fator de forma no caso de partículas esféricas, e o respectivo volume de uma esfera de tamanho R , $v(R) = 4\pi R^3/3$, temos [27]:

$$I(q) = I_e (\rho_p - \rho_0)^2 \frac{16\pi^2}{9} \int \left[3 \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 R^6 N(R) dR. \quad (26)$$

A partir da função $N(R)$, obtida a partir da curva de SAXS experimental através de ajustes teóricos, é possível determinar parâmetros que caracterizam o sistema, tais como a

densidade numérica n , o raio médio $\langle R \rangle$ e a dispersão relativa em tamanho $\sigma_R/\langle R \rangle$ das partículas, e são dados por:

$$n = \frac{1}{V} \int N(R) dR, \quad (27)$$

$$\langle R \rangle = \frac{\int N(R) R dR}{n}, \quad (28)$$

$$\sigma_R/\langle R \rangle = \frac{\sqrt{\frac{\int (R-\langle R \rangle)^2 N(R) dR}{n}}}{\langle R \rangle}. \quad (29)$$

Além disso, outro parâmetro que será importante para o estudo é a distribuição de volumes $V(R)$ que representa o volume total ocupado pelas partículas com raio entre R e $R + dR$. $V(R)$ pode ser obtido através da função $N(R)$ através da relação:

$$V(R) = v(R)N(R) \quad (30)$$

Dessa forma, os resultados obtidos das curvas experimentais de SAXS podem ser comparados com modelos teóricos que predizem a forma de $N(R)$ bem como a dependência de n , $\langle R \rangle$ e $\sigma_R/\langle R \rangle$. Para a obtenção desses parâmetros, podem ser usados programas de ajustes às curvas experimentais que modelem os diferentes parâmetros. Entre eles, podemos citar os programas SASVIEW [34] e GNOM [35]. O SASVIEW faz uso de um fator de forma pré-escolhido e também como parâmetro de entrada podemos sugerir qual a forma de $N(R)$, por exemplo, como sendo uma gaussiana, lognormal, entre outras funções. Já o programa GNOM não necessita de uma função predefinida para $N(R)$, mas automaticamente descreve uma função que melhor se ajuste às curvas experimentais. Nesse contexto, após um bom ajuste, o GNOM fornece como saída a função distribuição de volumes $V(R)$, a partir da qual a função $N(R)$ pode ser calculada.

2.2.4 Lei de Porod

Em sistemas de duas fases homogêneas onde se tem uma superfície de interface bem definida entre as duas fases, e em regiões da curva de SAXS onde q possui valores altos a intensidade espalhada pode ser aproximada como [27]:

$$I(q) \approx 2\pi I_e \frac{(\Delta\rho)^2 S}{q^4}, \quad (q's \text{ grandes}) \quad (31)$$

onde S é a superfície total da interface irradiada pelo feixe de raios X. Essa equação é conhecida como Lei de Porod, sendo válida para sistemas mono e polidispersos [33].

Da expressão dada na Eq. (31) observa-se que a intensidade espalhada é proporcional a q^{-4} . Dessa maneira, o produto $I(q)q^4$ torna-se uma constante e depende apenas da diferença de densidades eletrônicas das fases constituintes e da superfície de interface S . Essa constante é também conhecida por constante de Porod, e é dada por:

$$K = I(q)q^4 = 2\pi I_e(\Delta\rho)^2 S \quad (32)$$

Entretanto, inhomogeneidades na matriz onde as partículas estão embebidas resultam em contribuição adicional aproximadamente constante na curva de espalhamento [36]. Dessa forma, a intensidade para altos valores de q 's fica:

$$I(q) \approx C + Kq^{-4}, \quad (33)$$

onde K é a constante de Porod, e C é o valor a ser subtraído da intensidade, e por isso em certos casos apenas está relacionado à uma radiação de fundo (*background*). A importância da subtração desse valor está no fato de que esse *background* irá interferir em outros parâmetros obtidos a partir das curvas de SAXS, como o raio de giro (que será descrito na próxima Seção), e no próprio ajuste calculado por programas para a função $N(R)$.

A partir da Eq. (33) pode-se mostrar que há um comportamento linear em um gráfico de $I(q)q^4$ versus q^4 , para $q \rightarrow \infty$. A equação desse comportamento linear pode ser descrito a partir da seguinte equação de reta:

$$I(q)q^4 \approx Cq^4 + K. \quad (34)$$

Fica claro através da Eq. (33) que o valor a ser subtraído C pode ser obtido simplesmente através do coeficiente angular obtido da reta de $I(q)q^4$ x q^4 , e esse gráfico é mostrado a seguir como exemplo para uma amostra estudada contendo NPs de bismuto (Fig. 8). Nessa figura, é possível observar um comportamento linear para altos valores de q , e ainda é possível observar que a intensidade nesse caso não é apenas uma constante para altos valores de q , como sugerido pela Eq. (31), mas existe uma contribuição da matriz (*background*).

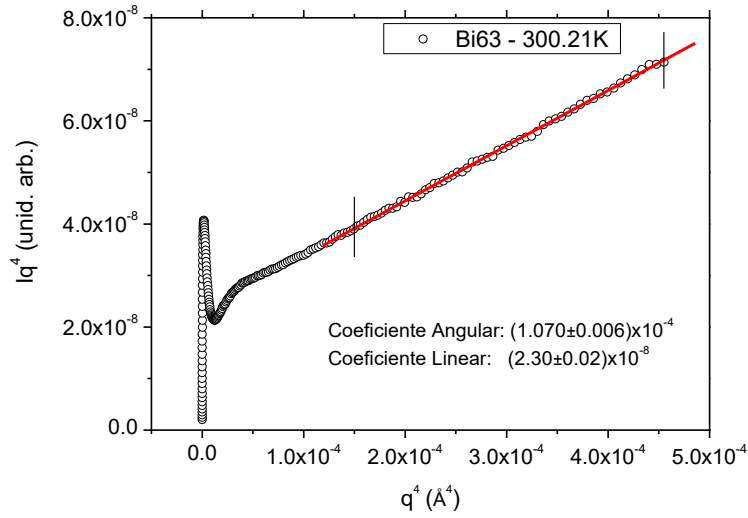


Figura 8: Iq^4 como função de q^4 é mostrado pelos círculos abertos em preto e a linha contínua vermelha refere-se ao ajuste linear realizado entre as duas demarcações verticais.

Um ajuste linear pode ser realizado para altos valores de q , como mostrado da Fig. 8. Segundo a Eq. 34, o coeficiente linear dessa reta está relacionado à constante de Porod enquanto que o coeficiente linear está associado ao *background* (ou radiação de fundo) a ser subtraído da intensidade. Podemos perceber ainda que na região de Porod também deve ser observado um comportamento linear em um gráfico de $\ln I(q) \times \ln q$, para $q \rightarrow \infty$, já que $I(q) \propto q^{-4}$. Dessa forma, depois de descontar a contribuição do vidro da curva de intensidade, o coeficiente angular dessa reta para valores altos de q deve ser igual a $\alpha = -4$ se a região ajustada seja realmente a região de Porod. Descontando a contribuição do vidro encontrado através do coeficiente angular mostrado na Fig. 8 da intensidade original, podemos então fazer um plot de $\ln I(q) \times \ln q$, mostrado pela Fig. 9, confirmando que para altos valores de q a curva obedece a lei de Porod.

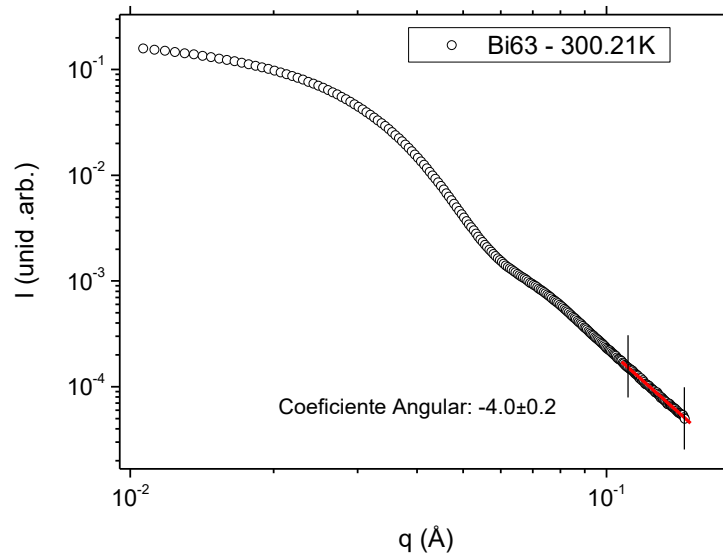


Figura 9: Intensidade como função de q em escalas logarítmicas. Os círculos pretos abertos mostram os dados experimentais e a linha em vermelho o ajuste à curva na região de Porod.

2.2.5 Lei de Guinier

Em sistemas com pequena concentração de nanopartículas e nos quais o espalhamento é estatisticamente isotrópico, a intensidade de espalhamento de raios X para valores de q pequenos pode ser aproximada pela expansão conhecida como lei de Guinier [33]:

$$I(q) = I(0)e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \quad \lim q \rightarrow 0, \quad (35)$$

onde R_g é o raio de giro da partícula e $I(0)$ é a intensidade em $q = 0$ [32, 33]. O raio de giro R_g das partículas corresponde a distância quadrática média dos elétrons da partícula até seu centro de gravidade. Para partículas esféricas o raio de giro está relacionado com o raio R pela relação [33]:

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2. \quad (36)$$

A equação (35) pode ser linearizada de modo que o gráfico $\ln I(q)$ versus q^2 resulta em uma reta com coeficiente angular $\alpha = -R_g^2/3$. Portanto, o raio de giro será dado por:

$$R_g = \sqrt{-3\alpha}. \quad (37)$$

Além disso, o coeficiente linear dessa reta dá o valor da intensidade em $q = 0$, $I(0)$.

Para um conjunto de partículas com certa distribuição de tamanhos (sistema polidisperso) a lei de Guinier ainda pode ser utilizada desde que a dispersão em tamanho seja pequena. Nesse caso, no entanto, o valor encontrado a partir do coeficiente angular α é o raio de giro médio ponderado pelo volume das nanopartículas, $\langle R_G \rangle$. Analogamente à Eq. 35, para pequenos valores de q a intensidade pode ser escrita como:

$$I(q) = I(0)e^{-\frac{q^2 \langle R_G^2 \rangle}{3}} \quad (\text{válida para } q \rightarrow 0), \quad (38)$$

onde definiremos $\langle R_G \rangle \equiv \sqrt{\langle R_G^2 \rangle}$ como sendo o *raio de giro média de Guinier*.

Conhecida a função distribuição de tamanhos, $N(R)$, $\langle R_G^2 \rangle$ pode se calculado usando a relação [32]:

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{\int N_e(R)^2 R_g^2 N(R) dR}{\int N_e(R)^2 N(R) dR} \quad (39)$$

em que $N_e(R) = (\rho_p - \rho_0)v(R)$ é o número de elétrons na partícula com tamanho caracterizado pelo parâmetro R ; ρ_p e ρ_0 são as densidades eletrônicas das partículas e do meio onde elas estão imersas, respectivamente, e $v(R)$ é o volume de uma partícula relacionado com R .

Para partículas esféricas, $v(R) = \frac{4}{3}\pi R^3$ e o *raio de giro média de Guinier* pode ser obtido pela expressão [33]:

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{3 \int R^8 N(R) dR}{5 \int R^6 N(R) dR}, \quad (40)$$

onde $N(R)$ descreve o número de partículas com raio entre R e $R+dR$.

Como exemplo, a Fig. 10 mostra um gráfico de $\ln(I)$ versus q^2 para a intensidade de SAXS $I(q)$ devida a nanopartículas de Bi. A reta em vermelho é o melhor ajuste à curva $\ln(I)$ versus q^2 na região de pequenos valores de q , onde é válida a lei de Guinier. Os coeficientes angular, α , e linear, β , desta reta estão relacionados à intensidade em $q(0)$ e ao raio de giro, respectivamente, através das relações:

$$I(0) = e^\beta = 0.1854 [\text{unid. arb.}] \quad (41)$$

$$\langle R_G \rangle = \sqrt{-3\alpha} = 68.63 \text{ \AA} \quad (42)$$

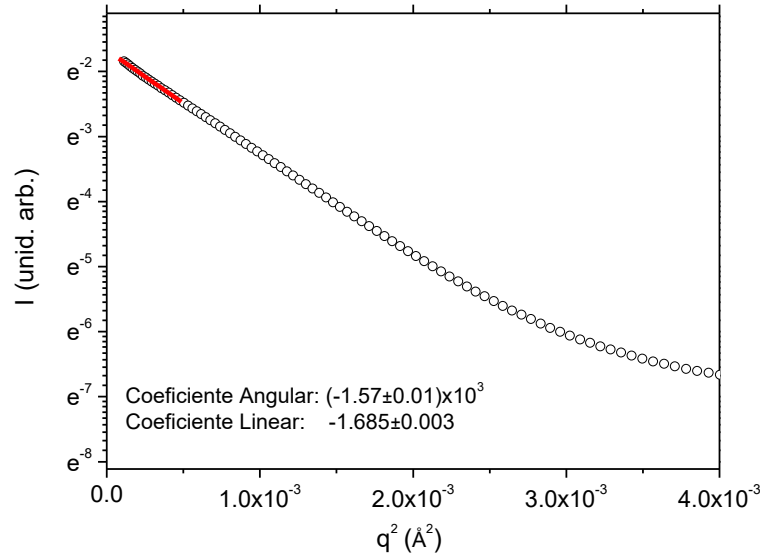


Figura 10: Logaritmo natural da intensidade espalhada, $\ln(I)$, como função de q^2 . Os círculos em preto mostram a intensidade experimental e a linha em vermelho o melhor ajuste usando a lei de Guinier.

É importante mencionar ainda que para partículas esféricas o máximo valor de q , no gráfico de $\ln(I)$ versus q^2 , para o qual a lei de Guinier fornece resultados precisos deve ser tal que $qR_g < 1,3$. Para partículas mais alongadas esse produto é ainda menor, requerendo, portanto, que sejam tomadas medidas em valores de q suficientemente baixos [32].

2.2.6 Intensidade Integrada Q

A intensidade integrada (também conhecida como invariante de Porod) em todo o espaço recíproco, que aqui denominamos por Q , é definida como sendo a integral da intensidade de espalhamento no espaço recíproco. Para um conjunto de partículas que espalha isotropicamente, como no caso de esferas, a intensidade integrada será [27]:

$$Q = 4\pi \int_0^\infty I(q) q^2 dq \quad (43)$$

Em casos particulares de sistemas formados por duas fases, com apenas dois diferentes valores de densidade eletrônica (associados às duas fases), como, por exemplo, partículas

imersas em um meio, podemos escrever as frações de volume total ocupadas pelas respectivas fases 1 e 2 como sendo:

$$\varphi_1 + \varphi_2 = 1. \quad (44)$$

E, nesse caso, a intensidade integrada Q estará associada à diferença de densidade eletrônica entre as fases e às frações de volume [27]:

$$Q = I_e V_i (2\pi)^3 (\rho_1 - \rho_2)^2 \varphi_1 \varphi_2, \quad (45)$$

onde V_i é o volume total irradiado pelo feixe incidente, e $\rho_1 - \rho_2$ é a diferença de densidades eletrônicas entre as fases. Através da Eq. (44), podemos reescrever a Eq. 45 como:

$$Q = I_e V_i (2\pi)^3 (\rho_1 - \rho_2)^2 \varphi_1 (1 - \varphi_1). \quad (46)$$

No caso em que a fração de volume de uma das fases seja muito pequena $\varphi_1 \ll 1$, a Eq. (46) se resume a:

$$Q = I_e V_i (2\pi)^3 (\rho_1 - \rho_2)^2 \varphi_1. \quad (47)$$

Dessa forma, podemos relacionar a intensidade integrada em todo o espaço recíproco com os parâmetros em questão:

$$Q = 4\pi \int_0^\infty I(q) q^2 dq = I_e (2\pi)^3 V_i (\rho_1 - \rho_2)^2 \varphi_1. \quad (48)$$

Se o espalhamento é isotrópico, a intensidade integrada Q pode ser calculada a partir da intensidade medida usando a Eq. (43). Entretanto, seu cálculo não é tão simples do ponto de vista experimental. Devido às limitações experimentais, não é possível medir a intensidade para valores de q muito próximos de zero ou com valores tendendo para o infinito, já que o detector possui limitações dimensionais. Sendo assim, para a intensidade integrada, precisamos fazer duas extrapolações bem definidas, uma para $q \rightarrow 0$ e outra para $q \rightarrow \infty$.

Para fazermos as extrapolações, precisamos única e exclusivamente dos coeficientes das retas obtidas através das regiões de Guinier e Porod. Por exemplo, a partir da constante de Porod determinada pelo coeficiente linear da Eq. (34) a intensidade integrada para $q \rightarrow \infty$ pode ser calculada usando a lei de Porod. Já para a intensidade em $q \rightarrow 0$, utilizamos a mesma

ideia e usamos o plot de Guinier de $\ln I$ por q^2 , de onde sabemos que na região de Guinier a intensidade nesse gráfico segue um comportamento linear até $q = 0$. Com isso, também é possível de determinar a intensidade integrada para $q \rightarrow 0$ através da lei de Guinier.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

Esse capítulo visa explicar como o trabalho foi realizado, incluindo todas as etapas realizadas para a obtenção das amostras (seção 3.1), e todo o procedimento experimental utilizado no estudo simultâneo com as técnicas de SAXS e WAXS (Seção 3.2), sendo essas as técnicas que serão utilizadas no estudo que será apresentado. Para cada temperatura estudada, imagens de SAXS e WAXS foram coletadas para permitir o posterior estudo das características das NPs de Bismuto como função da temperatura. Além disso, na Seção 3.3 é abordada toda a metodologia usada para a possível obtenção das temperaturas de fusão como função do raio das NPs para cada uma das amostras a partir dos dados simultâneos de SAXS e WAXS.

3.1 Preparação das Amostras

As amostras de Bismuto em matriz vítrea foram preparadas segundo a equação estequiométrica: $72\text{B}_2\text{O}_3 + 28\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{SnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$. Os reagentes em pó da SIGMA-ALDRICH com pureza acima de 99 % foram pesados e triturados usando almofariz e pistilo de ágata. Em seguida, pequenas quantidades (~5g) do material total preparado (75g) foram sequencialmente fundidas em um forno (EDG Titan 98) a 1045°C durante 1h em vácuo, etapas mostradas na Fig. 11 a seguir.

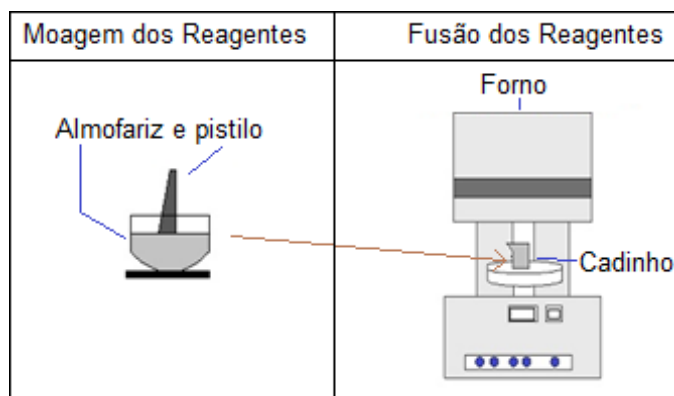


Figura 11: Processo de moagem dos reagentes usando almofariz e pistilo (à esquerda), e processo de fusão dos reagentes colocando o pó moído em um cadinho de alumina e elevando a temperatura até 1045°C durante 1 hora (à direita). Adaptado de [37].

Após a fusão dos reagentes, o material foi escoado do cadinho e resfriado rapidamente através do processo conhecido como *splat cooling*. Esse processo consiste basicamente em resfriar rapidamente o líquido fundido, e para isso usamos dois cilindros metálicos à temperatura ambiente para prensar o líquido. Um dos cilindros metálicos permanece fixo enquanto o outro colide com o primeiro através do acionamento por um cilindro pneumático. O líquido é então derramado entre os dois cilindros, e quando os dois colidem, pressionam e resfriam os reagentes fundidos criando uma fina lâmina de vidro (~50-200µm) (Fig. 12).

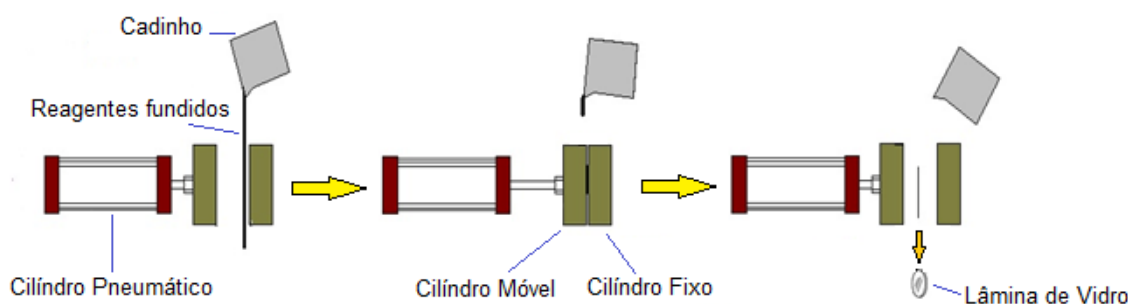


Figura 12: Sistema de “splat cooling” usado para fabricação das nossas amostras. Adaptado de [37]

As lâminas de vidro fabricadas foram então coletadas e separadas. As lâminas com maiores medidas e com menor espessura foram selecionadas para serem tratadas termicamente. Durante o tratamento térmico há a nucleação e crescimento de NPs [37-41], e, com o objetivo de obter amostras com diferentes tamanhos médios de NPs, diversas amostras foram tratadas em diferentes temperaturas e com diferentes tempos de tratamento, sendo caracterizadas através dos seus tamanhos médios de NPs. Essa caracterização se deu através da equação de Scherrer (Eq. 10) através da largura integral dos picos de difração, sendo que

as medidas foram tomadas no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) na UFPR.

Essas temperaturas e tempos de tratamento são mostrados na Tab. 1 para as sete amostras que foram utilizadas nesse trabalho, sendo que os nomes das amostras correspondem à renomeação das mesmas após os resultados obtidos por SAXS para o raio médio das NPs contidas na amostra. Dessa forma, o número logo a seguir de “Bi” se refere ao raio médio das NPs presentes na amostra.

Tabela 1 – Temperaturas e Tempos de Tratamento para as sete amostras que foram utilizadas nesse estudo.

| Nome | Temperatura de Tratamento (°C) | Tempo de Tratamento (min) |
|------|--------------------------------|---------------------------|
| Bi17 | 500 | 60 |
| Bi24 | 550 | 60 |
| Bi30 | 510 | 240 |
| Bi38 | 550 | 20 |
| Bi43 | 545 | 20 |
| Bi49 | 1° - 500 | 25 |
| | 2° - 500 | 120 |
| | 3° - 510 | 60 |
| | 4° - 510 | 210 |
| | 5° - 520 | 60 |
| | 6° - 520 | 135 |
| | 7° - 530 | 60 |
| Bi63 | 565 | 20 |

3.2 Procedimento Experimental

Para realização das medidas simultâneas de SAXS/WAXS como função da temperatura, utilizou-se um porta-amostras (pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS) que permite a medida dos raios X transmitidos pelas amostras de vidro dentro de um câmara de alta temperatura, como mostrado na Fig. 13 a seguir:

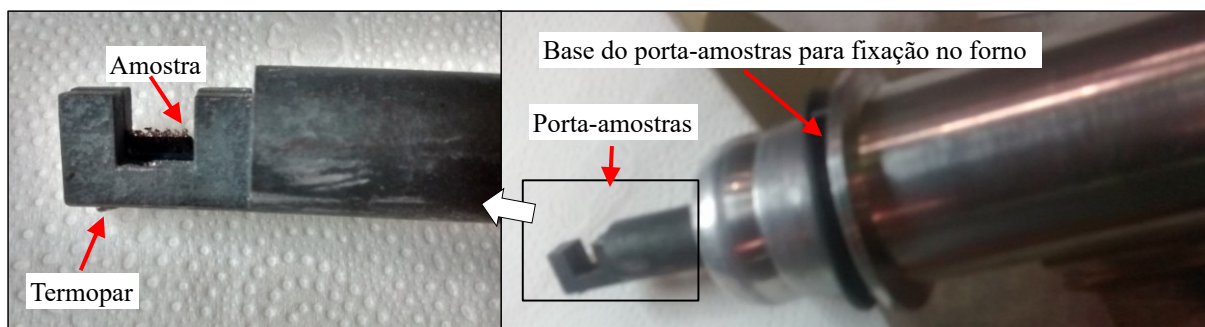


Figura 13: Foto do Porta-Amostras utilizado para a medida dos espalhamentos de raios X a baixo e alto ângulo. Na parte de cima é possível visualizar todo o porta-amostras inclusive com sua base para conexão e fixação no forno, e na parte de baixo também pode-se observar ampliamente a posição ‘em pé’ em que a amostra é colocada, bem como o termopar de medida de temperatura logo abaixo da amostra.

A fixação do porta-amostras na câmara se deu da seguinte maneira (Fig. 14):

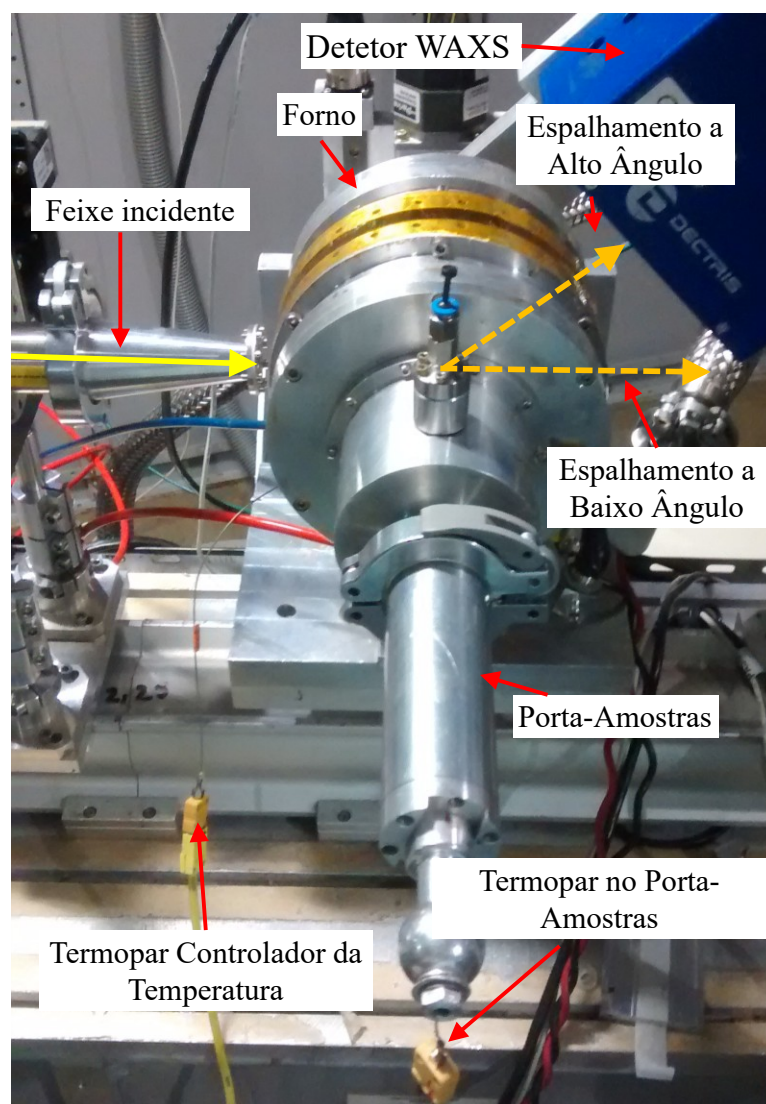


Figura 14: Fixação do porta-amostras no forno. Após a incidência do feixe incidente de raios X sobre a amostra pode-se coletar o espalhamento de raios X a baixo (SAXS) e alto ângulo (WAXS).

O estudo das amostras foi realizado numa câmara de alta temperatura especialmente desenhada para permitir medidas simultâneas de SAXS e WAXS durante o aquecimento, ou resfriamento, das amostras em condições de temperatura controlada [42]. Assim, cada um dos padrões de intensidade de WAXS e SAXS medidos corresponde a uma dada temperatura. A temperatura da amostra foi medida usando um termopar tipo K com sua região sensível colocada próxima a amostra. Uma calibração mais precisa destas temperaturas foi feita através de medidas de padrões metálicos de alta pureza >99,9% com temperaturas de fusão conhecidas. As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas no estudo foram de 10 K/min.

As medidas de SAXS e WAXS foram realizadas na linha de luz SAXS 2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas – SP. As medidas por SAXS foram realizadas usando um detetor CCD bidimensional com seção circular e diâmetro de cerca de 160 mm. As distâncias amostra-detetor utilizadas foram 50 cm e 200 cm, que correspondem aos ângulos máximos de espalhamento $2\theta = 9,0^\circ$ e $2\theta = 2,3^\circ$, respectivamente. Visto que as NPs de Bi embebidas no vidro $72\text{B}_2\text{O}_3\text{-}28\text{Na}_2\text{O}$ são aproximadamente esféricas, o espalhamento de raios X que elas produzem é função somente do módulo q do vetor de espalhamento \vec{q} (espalhamento isotrópico). Desse modo, as contagens nos pixels correspondentes a um mesmo q foram somadas e depois normalizadas pelo número desses pixels. Como resultado obtiveram-se as curvas da intensidade de SAXS como função de q . A energia dos fótons usada no experimento foi de 8,000 keV (o que corresponde a um comprimento de onda $\lambda=1,550 \text{ \AA}$). Essa energia foi escolhida porque nela o fluxo de fótons da estação experimental é máximo.

Simultaneamente mediram-se também as intensidades de WAXS, que foram adquiridas usando um detetor de área (bidimensional) sensível à posição Pilatus 100K (Dectris Co.), possibilitando a coleta simultânea da intensidade em diferentes ângulos de espalhamento no intervalo entre 25° e 60° . Visto que as nanopartículas no vidro estão aleatoriamente orientadas, a intensidade é função somente do ângulo de espalhamento e não depende da direção perpendicular ao eixo do feixe incidente. Assim, as intensidades dos pixels correspondentes a um mesmo ângulo de espalhamento foram somadas para por fim obter-se a curva da intensidade como função do ângulo de espalhamento 2θ .

Um par de detetores de raios X de cintilação foi utilizado para monitorar a intensidade dos feixes de raios X incidente e transmitido, possibilitando levar em conta a contínua diminuição da intensidade produzida pelo acelerador síncrotron e também a determinação da atenuação da intensidade de raios X pela amostra.

Segue abaixo duas fotos (Fig. 15) do arranjo experimental utilizado. Na foto superior da figura é possível observar as posições dos detectores, do forno, e dos demais objetos utilizados.

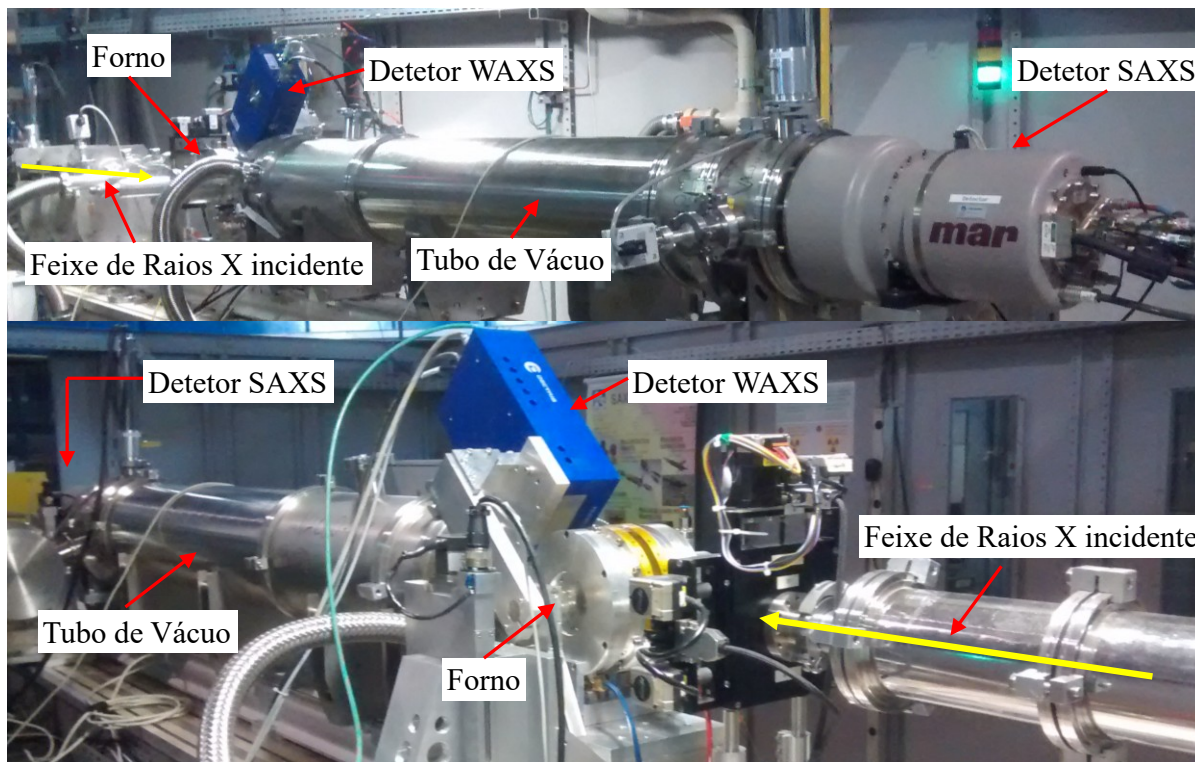


Figura 15: Arranjo experimental usado na linha de luz SAXS 2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas –SP. Na foto superior é possível observar a montagem dos dois detectores utilizados para espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e a alto ângulo (WAXS). Já na foto inferior pode-se visualizar mais detalhadamente o forno onde as amostras foram colocadas.

Uma figura esquemática do sistema discutido acima é mostrada na Fig. 16, de onde é possível observar de que forma os perfis de WAXS (difração) e de SAXS são obtidos.

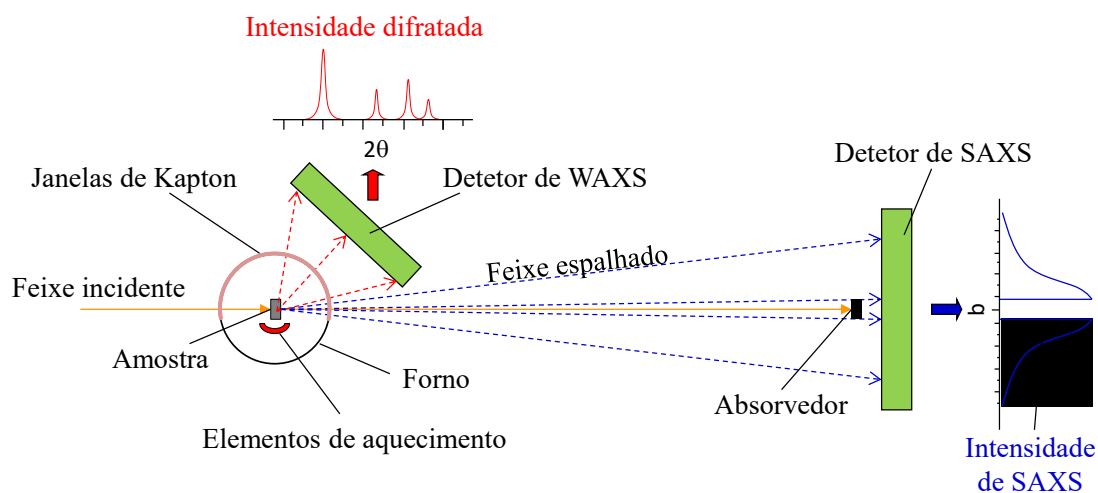


Figura 16: Arranjo experimental usado para obtenção das medidas simultâneas de SAXS e WAXS.

Através desse arranjo experimental, foram realizados dois procedimentos de variações de temperatura, um de aquecimento da amostra para estudar a fusão das NPs e outro de resfriamento da amostra (logo após o aquecimento) para estudar a cristalização das NPs.

A cada temperatura previamente escolhida, uma medida de espalhamento de raios X realizada por ambos os detetores de SAXS e WAXS era coletada. Logo, a mesma imagem de SAXS correspondente a uma dada temperatura, também corresponde à mesma imagem de WAXS na mesma temperatura. Além disso, outro aspecto importante da simultaneidade das medidas de SAXS e WAXS é que essas duas imagens coletadas correspondem à uma mesma região da amostra. As medidas foram coletadas em intervalos de 5 K, desde aproximadamente 308 K até aproximadamente 648 K. Como a temperatura medida no porta-amostras era mais baixa do que a do termopar controlador (cerca de 10 - 20 K, dependendo da taxa de aquecimento do forno), por estar mais longe dos elementos de aquecimento do forno, as temperaturas na amostra não chegaram efetivamente em temperaturas tão próximas de 648 K.

Os detetores efetuavam uma medida na temperatura inicial determinada, em temperatura constante, após a qual havia um aquecimento numa taxa de 10 K/min até a próxima temperatura (5 K mais alta). Depois de alcançado a próxima temperatura, o forno parava o seu aquecimento mantendo a temperatura alcançada, e a próxima medida era coletada. O tempo de exposição utilizado para cada medida foi de 50 s, para uma das amostras em que foram realizados três procedimentos de aquecimento e resfriamento seguidos para estudo da reprodutibilidade dos dados, e 80 s, para o resto das seis amostras. Para a amostra em questão (estudo da reprodutibilidade) o intervalo de temperaturas medido foi de 10 K. Segue abaixo uma figura esquemática do procedimento experimental descrito:

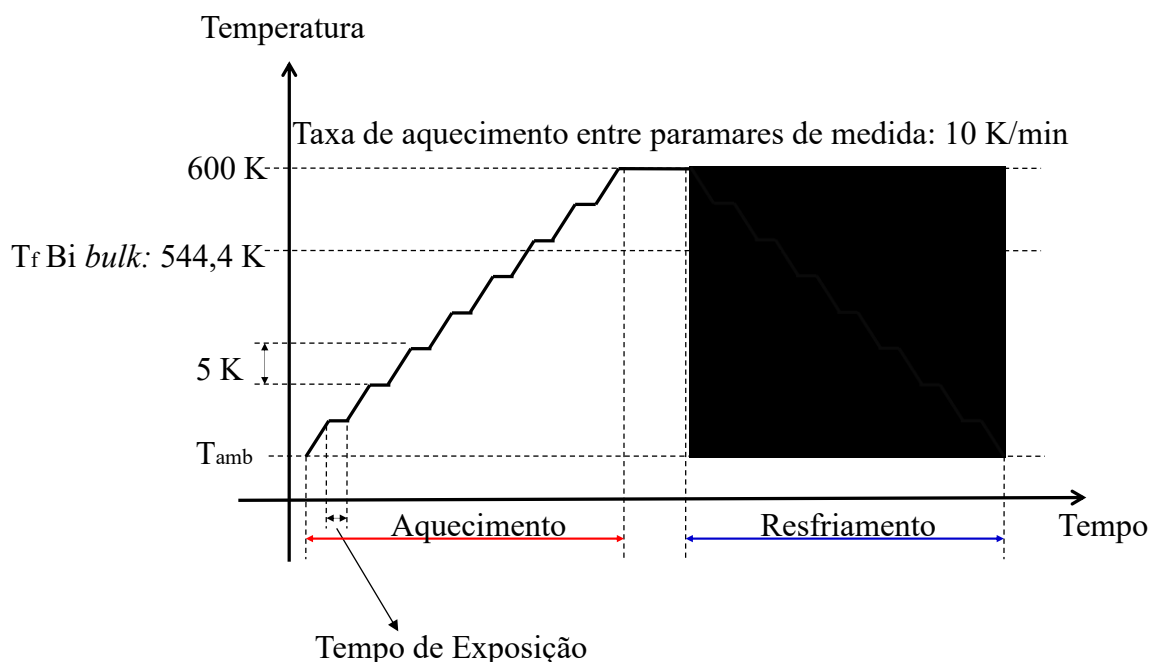


Figura 17: Figura esquemática do procedimento experimental para coleta de dados tanto para o aquecimento quanto para o resfriamento.

Apesar de o forno ter sido programado para parar o seu aquecimento e tentar manter a temperatura estável, a temperatura na qual as medidas eram adquiridas ainda oscilava lentamente, variando cerca de 1 K acima e abaixo de uma temperatura média. Por isso, para determinar em que temperatura as imagens foram coletadas, foi feita a média ponderada dentre as temperaturas medidas no termopar da amostra durante os 80 s de exposição. Por fim, fez-se a calibração real das temperaturas medidas pelo termopar no porta-amostras usando os padrões metálicos já citados anteriormente.

Através desse processo, foram medidas 75 imagens de SAXS e WAXS para cada ciclo completo de aquecimento e resfriamento para a amostra em que foram realizados 3 aquecimentos e resfriamentos (225 imagens ao total), e cerca de 144 imagens para cada uma das outras seis amostras para um ciclo completo de aquecimento e resfriamento, cada imagem correspondente a uma temperatura.

3.3 Metodologia

Como descrito anteriormente, através das técnicas de SAXS e WAXS podemos encontrar diversos parâmetros estruturais como função da temperatura. Entretanto, para encontrar a temperatura de fusão como função específica do tamanho dos cristais será necessário correlacionar resultados das duas técnicas.

Da técnica de SAXS, através dos ajustes à curva experimental, obtemos a função distribuição de volumes $V(R)$ das NPs. Por outro lado, da técnica de WAXS é possível determinar como varia a intensidade difratada pelas NPs, I_c , como função da temperatura.

Diversos experimentos mostram que quando as NPs estão livres (ou, para o caso de partículas embebidas em matrizes, quando a interação com os átomos da superfície das NPs e matriz é pequena) a temperatura de fusão diminui com a diminuição do tamanho [25, 26, 43-56]. Desse modo, para uma amostra contendo nanopartículas esféricas de diferentes tamanhos deve existir um determinado raio limite, que denominaremos R_0 , abaixo do qual as NPs estão fundidas e acima do qual estão todas cristalinas. Assim, a razão entre o volume de nanopartículas cristalinas V_c e o volume total ocupado por todas as nanopartículas V_{tot} para um dado R_0 pode ser determinada da razão:

$$\frac{V_c(R_0)}{V_{tot}} = \frac{\int_{R_0}^{R_{max}} V(R) dR}{\int_0^{R_{max}} V(R) dR} \quad (49)$$

onde $V(R)$ é a função distribuição de volumes definida anteriormente e que pode ser obtida das curvas de SAXS. A razão $V_c(R_0)/V_{tot}$ representa a função que descreve a dependência entre a fração cristalina das NPs e R_0 .

Uma representação esquematizada de como a fração cristalina pode ser obtida a partir da função $V(R)$ determinada por SAXS está ilustrada na Fig. 18. Para temperaturas suficientemente baixas (Fig. 18a), observa-se que todas as NPs estão cristalinas (sólidas). Quando se aumenta a temperatura (Fig. 18b), as NPs com raio menor do que certo raio R_0 estão fundidas e as que têm raio maior que R_0 estão cristalinas. Ao aumentar ainda mais a temperatura (Fig. 18c), esse raio limite aumenta. Por fim, para uma temperatura suficientemente alta todas as NPs estão fundidas (Fig. 18d).

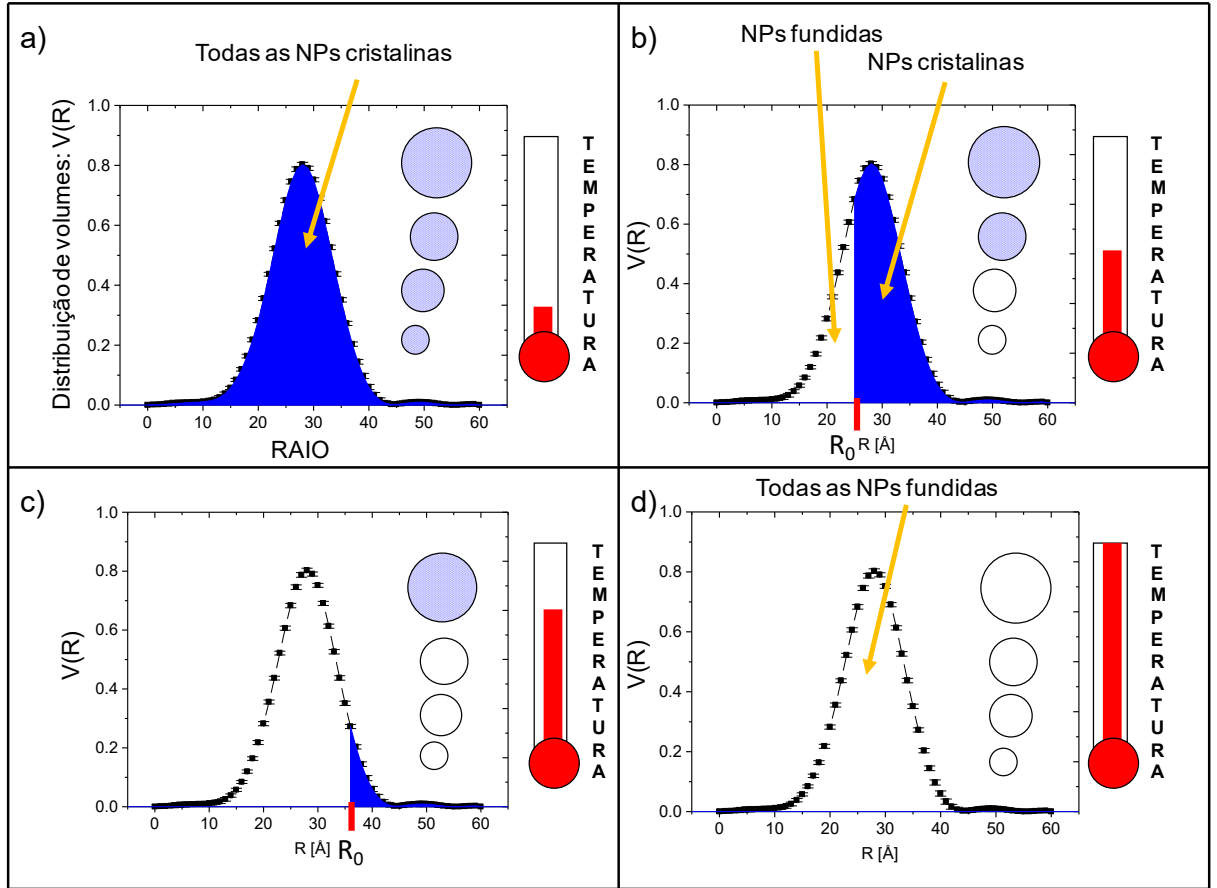


Figura 18: Representação esquematizada mostrando as regiões da curva $V(R)$ para as quais as NPs estão cristalinas (azul) e fundidas (em branco). A linha vermelha no eixo R indica o raio limite R_0 que separa a fração das NPs fundidas das cristalinas. As barras ao lado direito de cada gráfico indicam a temperatura à qual as NPs estão submetidas e os círculos menores representam as NPs menores enquanto os círculos maiores representam as NPs maiores. Os círculos com seu interior quadriculado, em azul, representam as NPs em seu estado cristalino enquanto os círculos com seu interior inteiro branco representam as NPs fundidas. Adaptado de [5].

Para calcular o volume total ocupado por todas as NPs, basta integrarmos a função distribuição de volumes em todos os valores de raio existentes na amostra. Por exemplo, no conjunto de dados esquemáticos da Fig. (18), temos o raio mínimo das NPs como sendo $R_{min} = 0$ e o raio máximo das NPs existentes como $R_{max} = 60 \text{ Å}$. Dessa forma, o volume ocupado por todas as NPs será dado por:

$$V_{tot} = \int_0^{R_{max}} V(R) dR = \int_0^{60} V(R) dR. \quad (50)$$

Por outro lado, o volume ocupado pelas partículas que ainda não fundiram, que possuem raio acima de R_0 , será:

$$V_c(R_0) = \int_{R_0}^{R_{max}} V(R) dR. \quad (51)$$

Assim, tomando-se a razão $V_c(R_0)/V_{tot}$ para diferentes valores de R_0 da região não nula da função $V(R)$ é possível determinar a fração cristalina como função do raio limite R_0 . Se, por exemplo, quisermos determinar qual o volume ocupado pelas NPs que ainda não fundiram, do conjunto esquemático da Fig. 18, para um raio $R_0 = 30 \text{ \AA}$, basta realizar-se a integral da Eq. (50):

$$V_c(R_0 = 30 \text{ \AA}) = \int_{R_0}^{R_{max}} V(R) dR = \int_{30}^{60} V(R) dR. \quad (52)$$

A Fig. 19 representa a fração cristalina como função de R_0 para a curva $V(R)$ mostrada na Fig. 18. Nesse exemplo, as frações cristalinas foram obtidas através da Eq. (52) para diversos valores de R_0 . Por exemplo, calculando a fração cristalina para um raio limite de 25 \AA encontramos o valor 0,8, como observado na Fig. 19. Ou seja, nesse exemplo, 0,8 é o valor da fração de volume cristalina na temperatura em que fundem as NPs com raio igual a 25 \AA .

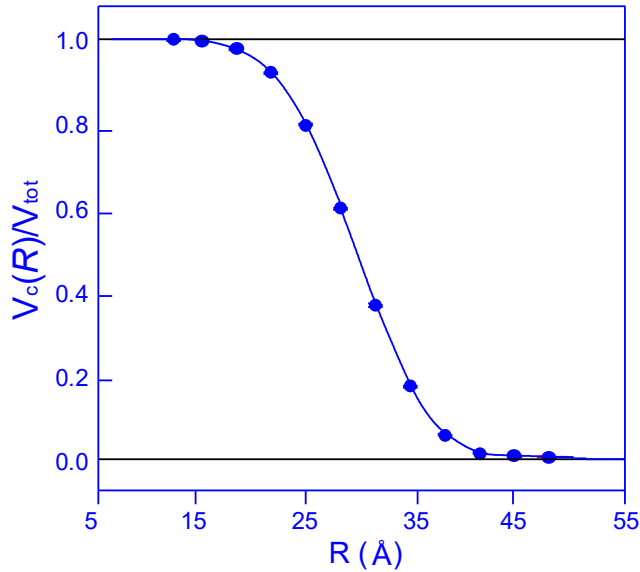


Figura 19: Fração de volume cristalina como função de R_0 , obtida a partir da função distribuição de volumes determinada por SAXS usando a Eq. (52).

Por outro lado os dados de WAXS permitem determinar como varia a fração de volume cristalino das NPs como função da temperatura T . Ao considerar os dados de WAXS, a área dos picos de difração I_c também será proporcional ao volume das NPs de Bi em estado cristalino. Desse modo, é esperado que a área dos picos diminua com o aumento temperatura devido à fusão das NPs menores. A fração de volume de NPs cristalinas com a temperatura $V_c(T)/V_{tot}$ será, portanto, igual a:

$$\frac{I_c(T)}{I_c(T_{amb})} \quad (53)$$

onde $I_c(T)$ é a área dos picos de difração na temperatura T e $I_c(T_{amb})$ é a área dos picos de difração numa temperatura suficientemente baixa para que se possa assumir que todas as NPs estão cristalinas.

Na Fig. 20 está ilustrada esquematicamente a intensidade difratada por NPs de Bi como função da temperatura (gráfico à esquerda) juntamente com os valores correspondentes da fração cristalina como função da temperatura calculados a partir da Eq. (53) (gráfico à direita) [25]. É possível notar a diminuição da área dos picos de difração à medida que a temperatura aumenta.

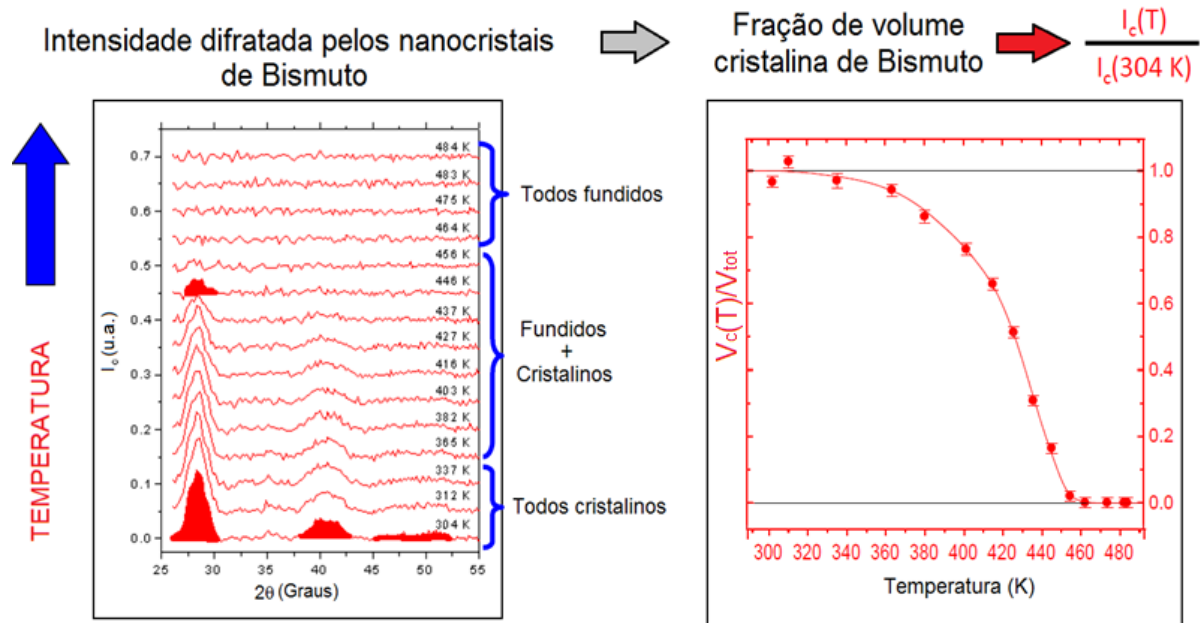


Figura 20: À esquerda: Intensidade difratada pelos nanocristais de bismuto para cada temperatura. À direita: razão do cálculo dá área dos picos de difração do bismuto para cada temperatura pela área de difração em temperatura ambiente. Adaptada de [5].

Combinando as funções que descrevem como varia a fração cristalina com a temperatura $\frac{I_c(T)}{I_c(amb)}$ (obtida por WAXS) e a fração cristalina $\frac{V_c(R)}{V_{tot}}$ em função do raio da NP (obtida por SAXS) a temperatura de fusão como função do raio da NP pode ser encontrada.

Por exemplo, se sabemos que para uma determinada temperatura T_f a fração cristalina possui um determinado valor $I_c(T)/I_c(304K)$ e se sabemos qual o valor de R_0 para o qual a fração cristalina obtida por SAXS $V_c(R)/V_{tot}$ possui este mesmo valor, a relação entre a temperatura de fusão T_f e o raio limite R_0 (abaixo do qual as NPs estão fundidas e acima do

qual elas estão cristalinas) fica estabelecida. Em outras palavras T_f deve corresponder à temperatura de fusão das NPs com raio R_0 .

A Fig. 21 ilustra como a relação entre T_f e R_0 foi determinada para as frações $V_c(R)/V_{tot}$ iguais a 0,8 (Fig. 21a), 0,5 (Fig. 21b) e 0,2 (Fig. 21c). Na Fig. 21(d) está mostrado o gráfico da temperatura de fusão como função do raio da NP obtidas dos gráficos das figuras 21(a), 21(b) e 21(c). O mesmo procedimento pode ser utilizado na determinação da função que relaciona a temperatura de cristalização T_c como função de R .

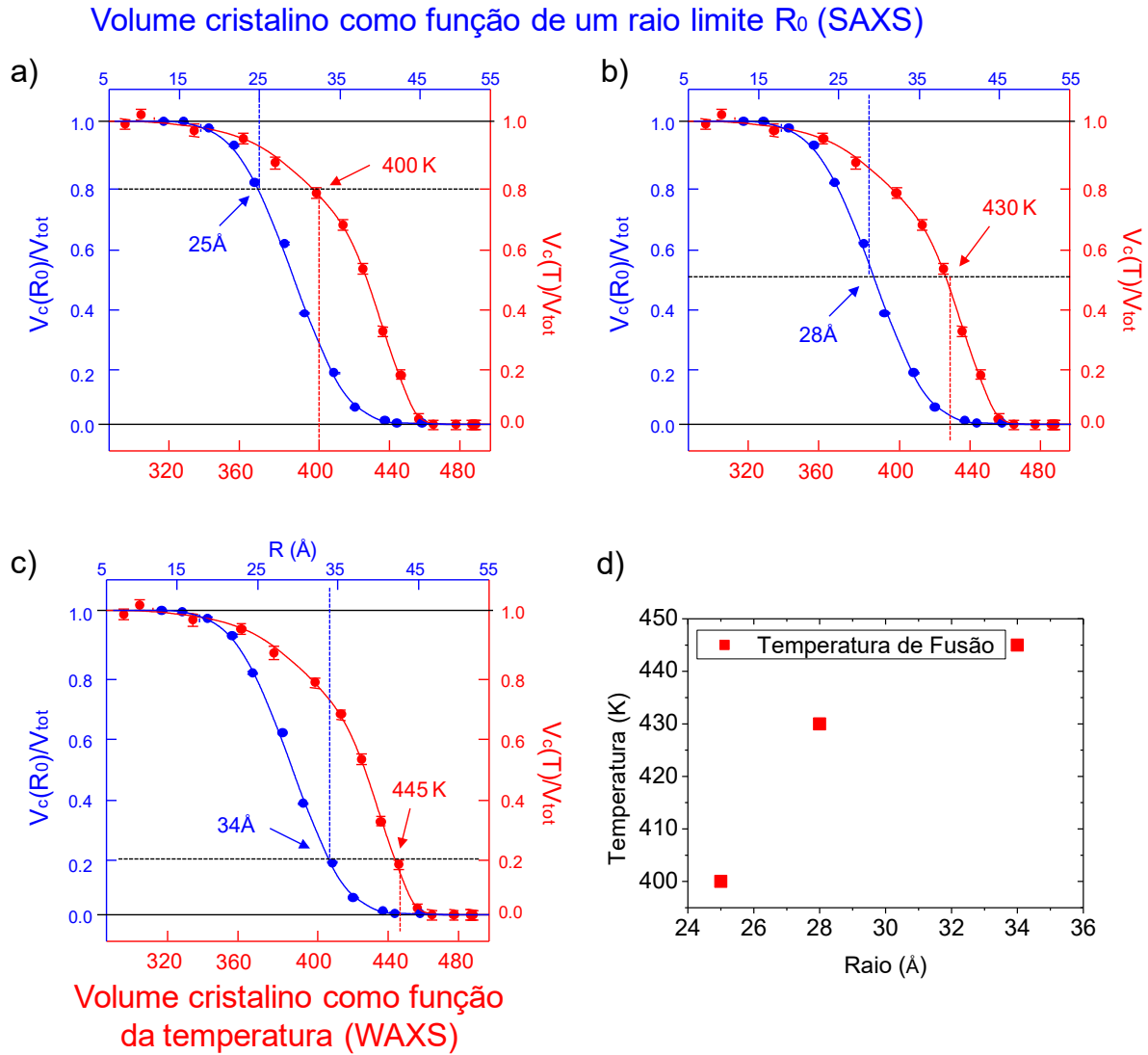


Figura 21: Combinação das frações de volume cristalino obtidas pelos dois métodos de SAXS e WAXS. Em azul são mostradas as frações de volume cristalino como função de R (obtidas a partir da distribuição de volumes determinadas por SAXS) e em vermelho as frações de volume cristalino em função da temperatura (determinadas a partir da área dos picos de difração). Nas imagens (a), (b) e (c) a linha tracejada corresponde aos valores de fração cristalina iguais a 0,8, 0,5 e 0,2, respectivamente. (d) temperatura de fusão como função do raio obtidas dos gráficos em (a), (b) e (c).

Capítulo 4

Resultados

Como mencionado na Introdução, foram preparadas amostras em diferentes temperaturas e diferentes tempos de tratamento térmico visando à obtenção de amostras de vidro contendo NPs de Bi com diferentes valores de raio médio e dispersão em tamanho. O procedimento usado na preparação das amostras está descrito na Seção 3.1. A determinação da estrutura das amostras durante os processos de aquecimento e resfriamento foi feita utilizando as técnicas de espalhamento de raios X a baixo ângulo e espalhamento de raios X a alto ângulo.

Os dados de intensidade de WAXS permitiram o estudo da estrutura cristalina da amostra, fornecendo a fração cristalina, os parâmetros de rede da estrutura cristalina e o diâmetro médio dos nanocristais de Bi.

Por outro lado, a técnica de SAXS é sensível tanto à estrutura cristalina quando à estrutura amorfa, permitindo a determinação da função distribuição de raios $N(R)$ das NPs. A partir da função $N(R)$ é possível então obter o raio médio e a dispersão em tamanho das NPs.

Os parâmetros determinados por essas técnicas fornecem informações complementares e permitiram estudar os processos de transição sólido-líquido (fusão) e líquido-sólido (cristalização) das NPs de Bi embebidas no vidro $72\text{B}_2\text{O}_3\text{-}28\text{Na}_2\text{O}$. É importante mencionar que durante todos os processos aqui estudados (que se deram no intervalo de temperatura entre 298 K e 600 K) o vidro se manteve sólido, já que as temperaturas envolvidas são bastante inferiores à temperatura de amolecimento do vidro (~ 870 K). Era esperado ainda que estas temperaturas fossem bastante menores do que a temperatura necessária para ativar uma significativa difusão de átomos de Bi que ainda poderiam estar dissolvidos na matriz vítrea, o que poderia levar a um crescimento adicional das NPs. No entanto, como veremos, um

pequeno crescimento foi observado nas amostras onde o raio médio das NPs de Bi era pequeno.

Nas duas Seções seguintes serão apresentados os resultados de SAXS (Seção 4.1) e WAXS (Seção 4.2), e, na última seção desse capítulo (Seção 4.3), os resultados das duas técnicas serão combinados para determinar a temperatura de fusão T_f e a temperatura de cristalização T_c como função do raio R da nanopartícula de Bi. Nessa determinação será usando o procedimento descrito na Seção (3.3).

4.1 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

As medidas de intensidade de SAXS foram realizadas durante o aquecimento da amostra desde a temperatura ambiente até cerca de 600 K, e depois também durante o resfriamento da amostra até a temperatura ambiente. Um padrão de intensidade de SAXS era medido a cada temperatura previamente escolhida durante as rampas de aquecimento e resfriamento da amostra, assim como descrito na Seção 3.2. A partir da análise das curvas de intensidade de SAXS foi possível a determinação de parâmetros como o raio médio, dispersão em tamanho e volume das NPs como função da temperatura, durante os processos que envolvem a fusão a recristalização das NPs de Bi.

As curvas de intensidade *versus* o módulo do vetor de espalhamento $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ das diversas amostras na temperatura ambiente estão mostradas na Fig. 22.

4.1.1 Modelagem das curvas de SAXS

Primeiramente, as tentativas de ajustes teóricos às curvas experimentais foram realizadas utilizando funções predefinidas (gaussiana, lognormal, entre outras) para a função distribuição de raios $N(R)$. Para esse propósito, uma rotina escrita no programa Mathematica [57] foi utilizada para os ajustes teóricos às curvas de SAXS, porém não forneceu um bom ajuste. Em seguida, o *software* livre SASVIEW [34] também foi utilizado para tentativa de ajuste às curvas, entretanto não forneceu bons ajustes, confirmando que as funções predefinidas para a função distribuição de raios não forneciam um bom ajuste.

Por conta disso, realizamos a modelagem das curvas de SAXS usando o *software* livre GNOM [35], que não necessita de funções predefinidas para a função distribuição de raio e, consequentemente, distribuição de volume. A partir do GNOM foi possível determinar,

através das curvas de intensidade de SAXS por um conjunto polidisperso de esferas que não apresentem correlação espacial, a distribuição de volumes $V(R)$ devida às NPs. A função $V(R)$ representa o volume total ocupado pelas partículas com raio entre R e $R+dR$. Ela está reacionada com a função distribuição de raios $N(R)$ pela relação

$$N(R) = \frac{V(R)}{4\pi R^3/3}, \quad (54)$$

onde $N(R)$ é o número de partículas com raio entre R e $R+dR$. As curvas de SAXS experimentais e as correspondentes ao melhor ajuste à essas curvas juntamente com as funções $V(R)$ obtidas usando o programa GNOM estão mostradas nas Figs. 22 e 23.

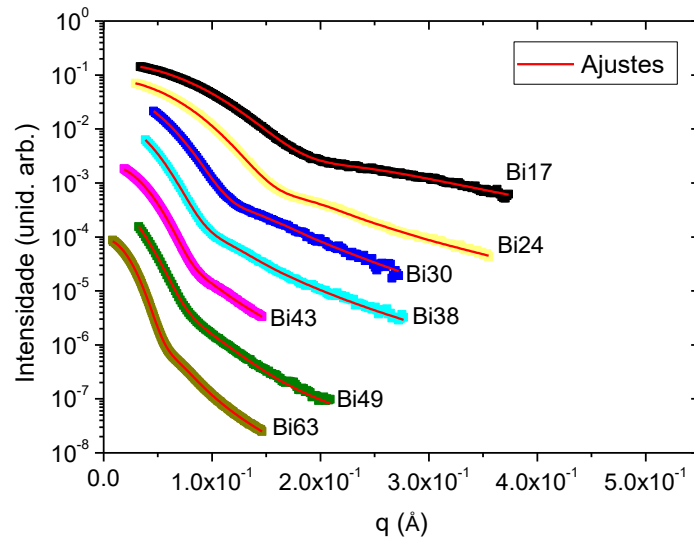


Figura 22: Intensidade de SAXS como função de q devido às NPs de Bi embebidas no vidro $72\text{B}_2\text{O}_3\text{-}28\text{Na}_2\text{O}$ para as diversas amostras estudadas. Os símbolos correspondem aos dados experimentais e a linhas contínuas ao melhor ajuste usando o programa GNOM.

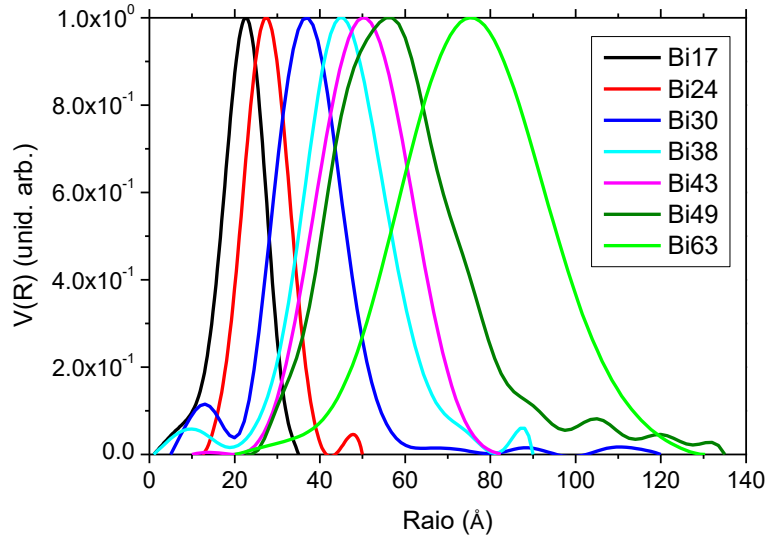


Figura 23: Funções $V(R)$ das NPs de Bi embebidas em vidro, determinadas usando o programa GNOM [35].

A Tab. 2 mostra os valores do raio médio $\langle R \rangle$ e da dispersão em raio σ_R das NPs calculados usando, respectivamente, as equações:

$$\langle R \rangle = \int N(R)RdR / \int N(R)dR \quad (55)$$

e,

$$\sigma_R = \sqrt{\int N(R)(R - \langle R \rangle)^2 dR / \int N(R)dR} \quad (56)$$

Os resultados da tabela são apresentados em ordem crescente de raio médio para as diferentes amostras estudadas. As incertezas foram obtidas por propagação de erros tendo como base o erro da função distribuição de volumes fornecida pelo GNOM. Para facilitar a identificação, o número junto ao nome da amostra é o raio médio das NPs nela embebidas arredondado na casa da unidade. Na Tab. 2 também estão apresentados os valores do desvio padrão σ_R para cada amostra, calculados usando a Eq. (56). Observa-se que, de modo geral, o valor de σ_R aumenta com $\langle R \rangle$, o que mostra um aumento na largura da função distribuição de raios das NPs na medida em que o raio médio das amostras aumenta.

Tabela 2 - Raio médio $\langle R \rangle$ e desvio padrão σ_R , determinados a partir da função distribuição de raios $N(R)$ para as NPs de Bi embebidas nas diferentes amostra do vidro $72\text{B}_2\text{O}_3\text{-}28\text{Na}_2\text{O}$. O número junto ao nome da amostra corresponde ao raio médio das NPs arredondado na casa da unidade.

| Amostra | $\langle R \rangle$ (Å) | σ_R (Å) |
|---------|-------------------------|----------------|
| Bi17 | 17,2 \pm 0,1 | 5,6 \pm 0,5 |
| Bi24 | 24,3 \pm 0,1 | 5,2 \pm 0,5 |
| Bi30 | 30,5 \pm 0,1 | 9,2 \pm 0,9 |
| Bi38 | 38,4 \pm 0,2 | 10,6 \pm 0,9 |
| Bi43 | 43,0 \pm 0,2 | 11,4 \pm 0,9 |
| Bi49 | 48,6 \pm 0,2 | 13,0 \pm 0,9 |
| Bi63 | 62,5 \pm 0,3 | 18,4 \pm 0,8 |

4.1.2 Raio de Giro

A Fig. 24 mostra a dependência do raio de giro médio $\langle R_G \rangle$ das NPs de Bi com a temperatura T para as diversas amostras estudadas. Os valores de $\langle R_G \rangle$ foram determinados a partir dos coeficientes angulares das curvas $\ln I \times q^2$ para pequenos valores de q , para os quais a Lei de Guinier é válida, usando o procedimento descrito na Seção 2.3.6. As curvas com os quadrados em vermelho se referem aos valores da função $\langle R_G \rangle(T)$ determinados durante o aquecimento da amostra, e os círculos azuis representam a mesma função no processo de resfriamento.

As curvas $\langle R_G \rangle(T)$ apresentam três estágios bem definidos durante o aquecimento; (i) no estágio inicial os valores de $\langle R_G \rangle(T)$ aumentam a partir da temperatura ambiente como consequência da expansão térmica dos nanocristais. (ii) No estágio seguinte os valores $\langle R_G \rangle$ sofrem uma acentuada diminuição com o aumento de T . Essa diminuição é devida à diminuição no volume do Bi ao passar da fase cristalina para a fase líquida. Esse estágio termina quando todas as partículas de Bi se fundiram. A partir daí, estágio (iii), o valor de $\langle R_G \rangle$ volta a crescer como consequência da expansão térmica do Bi líquido. Devido à dependência existente entre a temperatura de fusão e o raio das NPs, as temperaturas em que esses estágios se iniciam e terminam dependem dos tamanhos das NPs de Bi presentes em cada amostra.

Durante o resfriamento (símbolos em azul) a Fig. 24 mostra que os valores de $\langle R_G \rangle$ diminuem devido à contração térmica do Bi líquido. Em cerca de 330 K (Bi17) e 360 K

(Bi63), observa-se um aumento súbito nos valores de $\langle R_G \rangle$, explicado pela recristalização das NPs. Como se vê nos gráficos, essas temperaturas são bastante inferiores às temperaturas em que se inicia a fusão dos nanocristais. Além disso, o intervalo de temperatura em que a recristalização ocorre é muito menor que o intervalo em que se dá a fusão dos nanocristais.

Por fim, após o resfriamento das NPs até a temperatura ambiente, quando se esperaria que todas as NPs estivessem cristalinas, $\langle R_G \rangle$ deveria retornar ao valor que possuía na mesma temperatura antes do aquecimento. Também seria esperado que nas etapas em que as NPs estivessem todas líquidas (parte linear do lado direito das curvas da Fig. 24), as funções $\langle R_G \rangle(T)$ no aquecimento e resfriamento coincidissem. Dentro do erro experimental esse comportamento é observado para a maioria das amostras, exceto para as amostras B17 e B30. Para essas amostras, os valores de $\langle R_G \rangle$ no resfriamento são sistematicamente maiores do que no aquecimento. Como consequência, ao final de um ciclo completo aquecimento-resfriamento o valor de $\langle R_G \rangle$ é maior que no início do ciclo. Esses comportamentos sugerem que, para essas amostras, paralelamente aos processos acima descritos (expansão/contração térmica e fusão/cristalização) um pequeno crescimento das NPs pode estar ocorrendo enquanto a temperatura das amostras é mais alta. Isso poderia ser explicado pela existência de uma pequena fração de átomos de Bi remanescentes na matriz vítrea. Embora as temperaturas envolvidas no estudo dos processos de fusão/cristalização sejam baixas em relação as temperaturas em que um crescimento apreciável das NPs foi observado em estudos anteriores [58], essas temperaturas podem, em princípio, ser suficientemente altas para permitir uma lenta difusão de átomos de Bi no vidro. De fato, para que populações de NPs menores (necessárias para o estudo das transições sólido-líquido e líquido-sólido das NPs menores) fossem obtidas o tratamento térmico inicial, usado para a formação e crescimento de NPs de Bi nessas amostras, se deu em temperaturas e tempos de tratamento menores (vide Seção 3.1). Assim, seria esperado que nessas condições nem todos os átomos de Bi tivessem migrado para as NPs e que uma fração significativa desses átomos estivesse ainda disponível no vidro, podendo, ainda que em temperaturas não muito elevadas, levar a um crescimento adicional das NPs. É importante enfatizar que, embora possa estar ocorrendo crescimento das NPs nestas amostras, esse crescimento é pequeno (0,8% para a amostra Bi17 e 0,3% para a amostra Bi30 durante um ciclo completo).

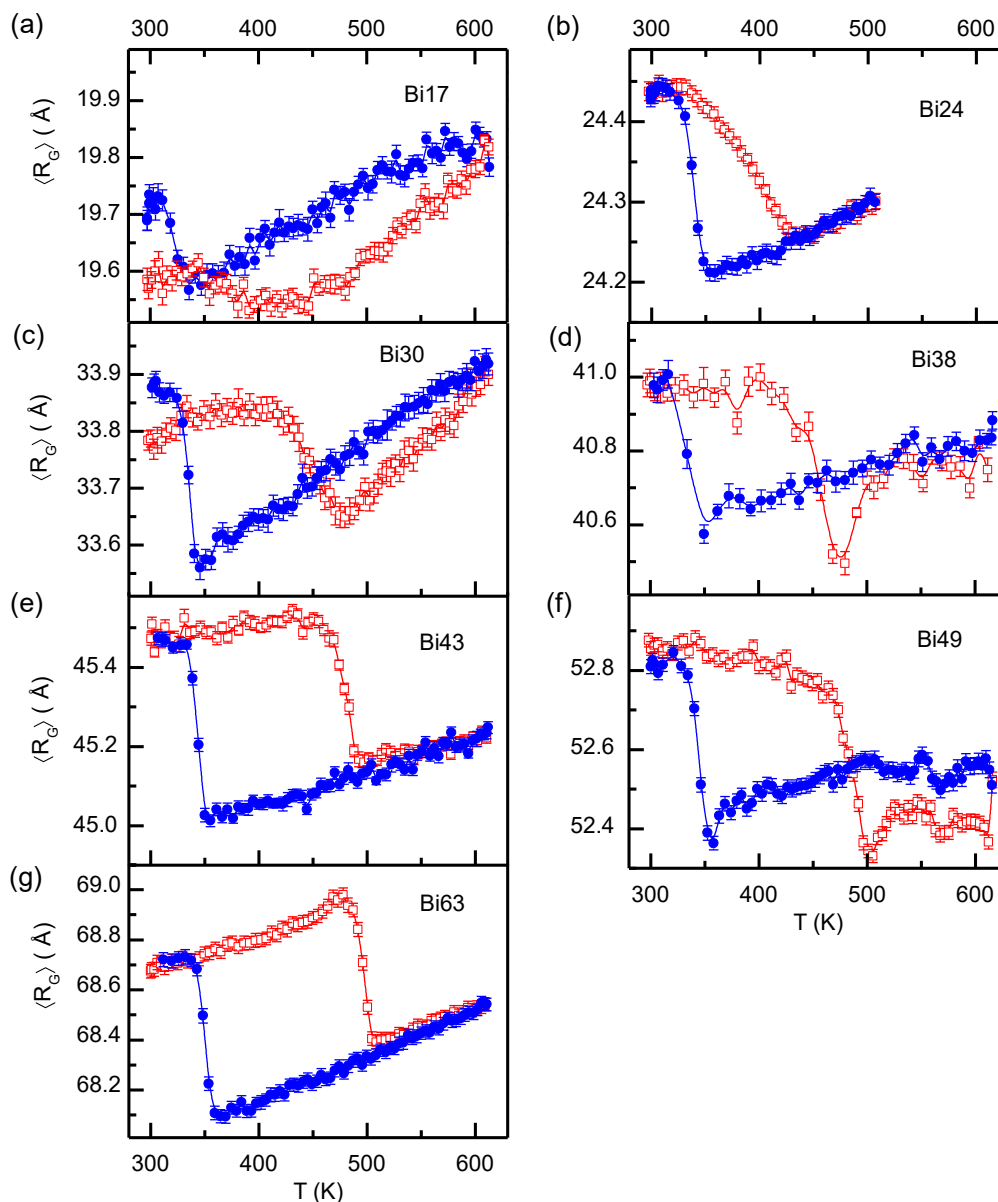


Figura 24: Raio de giro médio $\langle R_G \rangle$ como função da temperatura T para as diferentes amostras estudadas. Os símbolos quadrados (em vermelho) correspondem aos valores $\langle R_G \rangle$ durante o aquecimento e os círculos fechados (em azul) são os valores $\langle R_G \rangle$ durante o resfriamento das amostras.

A partir da inclinação das curvas $\langle R_G \rangle \times T$ foi possível determinar o coeficiente de expansão linear α dos nanocristais e das nanogotas de Bi. Os valores dos coeficientes de expansão térmica α determinados para os nanocristais e nanogotas de Bi usando os resultados do gráfico da Fig. 24 estão mostrados na Fig. 25. Devido à incerteza ocasionada pelo possível crescimento das NPs nas amostras contendo NPs com raio médio pequeno (Bi17 e Bi30), essas amostras não foram consideradas no cálculo de α . Ainda, devido ao fato de que para várias amostras a fusão dos nanocristais se dá já em temperaturas baixas, próximas a temperatura ambiente, os valores de α associados aos nanocristais só puderam ser

determinados com segurança para as amostras Bi43 e Bi63, onde um largo intervalo linear na curva $\langle R_G \rangle \times T$ é observado.

Para comparação, os valores de α correspondentes ao Bi massivo cristalino e líquido também estão mostrados no mesmo gráfico. No caso do Bi massivo cristalino são mostrados dados referentes às expansões ao longo dos eixos cristalográficos a e c da cela hexagonal que representa a estrutura do Bi extraídos de [59]. Visto que os dados de SAXS fornecem unicamente informação acerca do raio médio das NPs, eles não permitem qualquer distinção entre as expansões ao longo de diferentes eixos cristalográficos. De modo geral, vemos do gráfico da Fig. 25 que os valores dos coeficientes de expansão do Bi líquido são bastante menores do que o coeficiente de expansão do Bi líquido massivo [60].

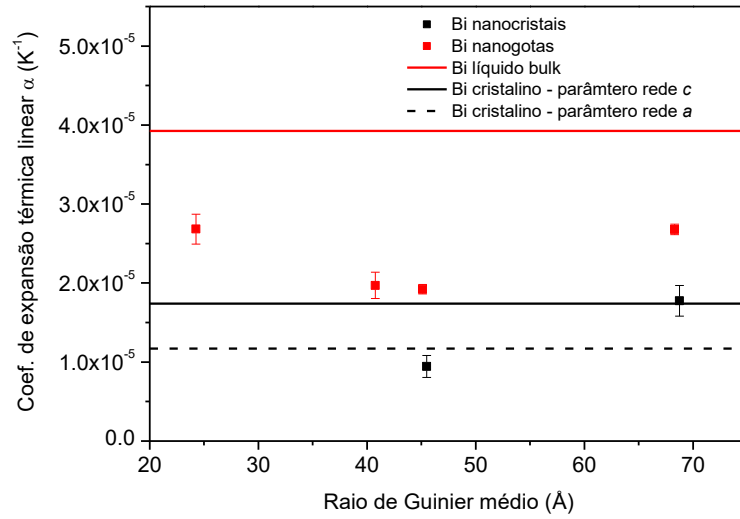


Figura 25: Coeficientes de expansão térmica linear α como função de $\langle R_G \rangle$ para os nanocristais e nanogotas de Bi. As linhas mostram os valores das mesmas grandezas para Bi massivo (*bulk*) cristalino e líquido extraído das referências [59] e [60], respectivamente.

É importante ressaltar ainda o comportamento observado nas curvas $\langle R_G \rangle \times T$ durante o resfriamento das amostras Bi38 e Bi49. Nelas é evidente que antes da recristalização das NPs (indicado pelo aumento nos valores de $\langle R_G \rangle$ devido a aumento no volume das partículas ao passarem da fase líquida para a fase cristalina) ocorre uma diminuição no volume das nanogotas. Essa diminuição do volume das nanopartículas observadas nessas amostras sugere que antes da cristalização os átomos de Bi passam por um rearranjo estrutural que leva ao aumento no número de átomos por unidade de volume. A razão pela qual esse comportamento foi observado somente para essas duas amostras em particular não está claro até o presente.

Visando verificar a reprodutibilidade desse comportamento, a amostra Bi38 foi submetida a três ciclos sucessivos aquecimento-resfriamento. O resultado está mostrado na

Fig. 24. Como se vê, no intervalo de temperatura entre 450 K e 500 K, esse comportamento se repete para cada um dos ciclos estudados indicando que este não se trata de um artefato.

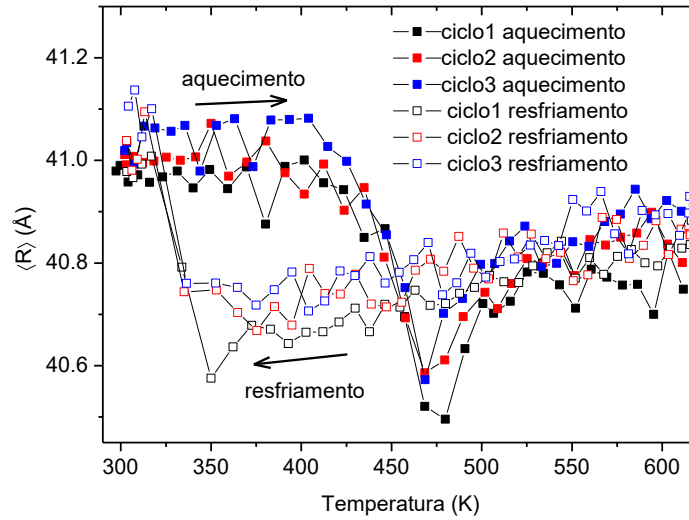


Figura 26: Raio de Giro como função da Temperatura para três ciclos sucessivos de aquecimento e resfriamento para a amostra Bi38.

Para partículas esféricas a razão entre as densidades na fase líquida ρ_l e na fase sólida ρ_c é dada por:

$$\frac{\rho_l}{\rho_c} = \left(\frac{R_c}{R_l}\right)^3 \quad (57)$$

onde R_c e R_l são os raios da partícula quando cristalina e líquida, respectivamente. O mesmo resultado se aplica quando substituímos o raio pelo raio de giro médio. Com o propósito de comparar a razão entre a variação na densidade das NPs (contração) com o valor esperado para o Bi massivo, os valores da razão ρ_l/ρ_c determinado a partir do razão entre os valores de raio de giro médio imediatamente antes e imediatamente depois da cristalização das NPs (contração das mesmas) no processo de resfriamento das amostras dados nos gráficos da Fig. 24. Os valores ρ_l/ρ_c determinados usando a Eq. (76) para as diferentes amostras estão mostrados no gráfico da Fig. 27 como função do raio de giro médio $\langle R_G \rangle$. A linha contínua no mesmo gráfico mostra o valor dessa mesma razão para o Bi massivo. Os valores das densidades do Bi massivo cristalino ($\rho_c = 9747 \text{ kg/m}^3$) e líquido ($\rho_l = 10310 \text{ kg/m}^3$), nas temperaturas em que as transições ocorrem ($T \sim 340 \text{ K}$), foram extraídos das referências [61] e [60], respectivamente.

Como se vê no gráfico, a razão entre as densidades é bem menor do que a que seria esperada para o material massivo. Esse resultado é consistente com resultados anteriormente reportados na literatura onde uma única amostra de Bi foi estudada [26]. Nesse trabalho, sugeriu-se que, mesmo na temperatura ambiente, as NPs constituem-se na realidade de duas fases: um caroço cristalino na sua parte central envolvido por uma camada externa menos organizada, com densidade próxima a densidade do Bi líquido. Assim, só a parte interna sofreria variação significativa de volume na transição líquido/cristal (ou vice-versa), levando a uma diminuição da razão ρ_l/ρ_c em relação à mesma razão para o material massivo, onde neste último a contribuição da camada externa seria pouco significativa. Os resultados do presente estudo, onde várias amostras diferentes foram estudadas, mostram que a variação no volume das NPs nas transições de fase é bastante inferior do que a observada no material massivo.

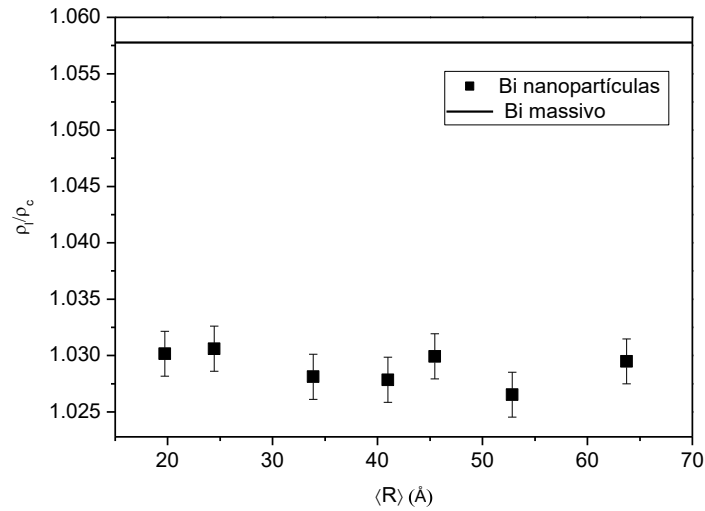


Figura 27: Razão entre as densidades do Bi líquido ρ_l e do Bi cristalino ρ_c em função de $\langle R_G \rangle$. A linha contínua acima é representa o mesmo valor ρ_l/ρ_c para o Bi massivo em $T = 340$ K (valor de temperatura próximo às temperaturas em que as transições líquido-cristal foram observadas – ver Fig. 24).

4.1.3 Intensidade de SAXS integrada Q

Como procedimento visto na Seção 2.3.6.2, para um sistema diluído, a intensidade de SAXS integrada Q é proporcional à fração de volume que as NPs ocupam na amostra vezes o quadrado da diferença entre as densidades eletrônicas da fase das NPs e da matriz onde elas estão embebidas.

A Fig. 28 mostra os valores da intensidade de SAXS integrada Q como função da temperatura T para as diferentes amostras estudadas. As curvas em vermelho representam os

valores de Q durante o aquecimento da amostra enquanto os símbolos em azul são os valores de Q medidos para várias temperaturas durante o resfriamento das amostras.

Como se vê nos gráficos, durante o aquecimento observa-se um aumento nos valores de Q à medida que a temperatura aumenta. Esse aumento, que é mais abrupto para as amostras com nanocristais maiores, é consequência da fusão dos nanocristais menores de Bi durante o aquecimento das amostras. Isso ocorre pelo fato da densidade do Bi líquido ser maior do que a densidade do Bi cristalino, e, de acordo com a Eq. (39), se houver um aumento na densidade das NPs, haverá um aumento nos valores de Q . Após a fusão completa das NPs, a densidade do Bi líquido diminui devido a expansão térmica.

Um comportamento similar, porém oposto, é observado durante o resfriamento. Nesse caso, a medida em que a temperatura diminui, a densidade das NPs aumenta, levando a um aumento nos valores de Q . Ao diminuir ainda mais a temperatura se observa uma diminuição acentuada nos valores de Q , que ocorre por causa da diminuição na densidade das NPs ao passarem da fase líquida para a fase cristalina. Uma diferença importante se refere às temperaturas onde as transições líquido-cristal ocorrem se comparadas com as temperaturas onde ocorrem as transições cristal-líquido. Assim, como observado a partir dos valores do raio de giro médio (Fig. 24), as temperaturas onde as transições líquido-cristal ocorrem são bastante inferiores às temperaturas onde se dão a fusão dos nanocristais.

Assim como na Fig. 24, a Fig 28 mostra que, devido à dependência existente entre a temperatura de fusão e o raio dos nanocristais, a fusão das NPs se dá num certo intervalo de temperatura. Também se vê que o intervalo em T onde ocorre a recristalização (transição líquido-cristal) das NPs é bem menor do que o intervalo onde se dá a fusão das mesmas. Uma comparação entre os gráficos das Figs. 22 e 26 mostra a clara correlação existente entre a dependência com a temperatura dos parâmetros de $\langle R_G \rangle$ e Q para cada uma das amostras estudadas.

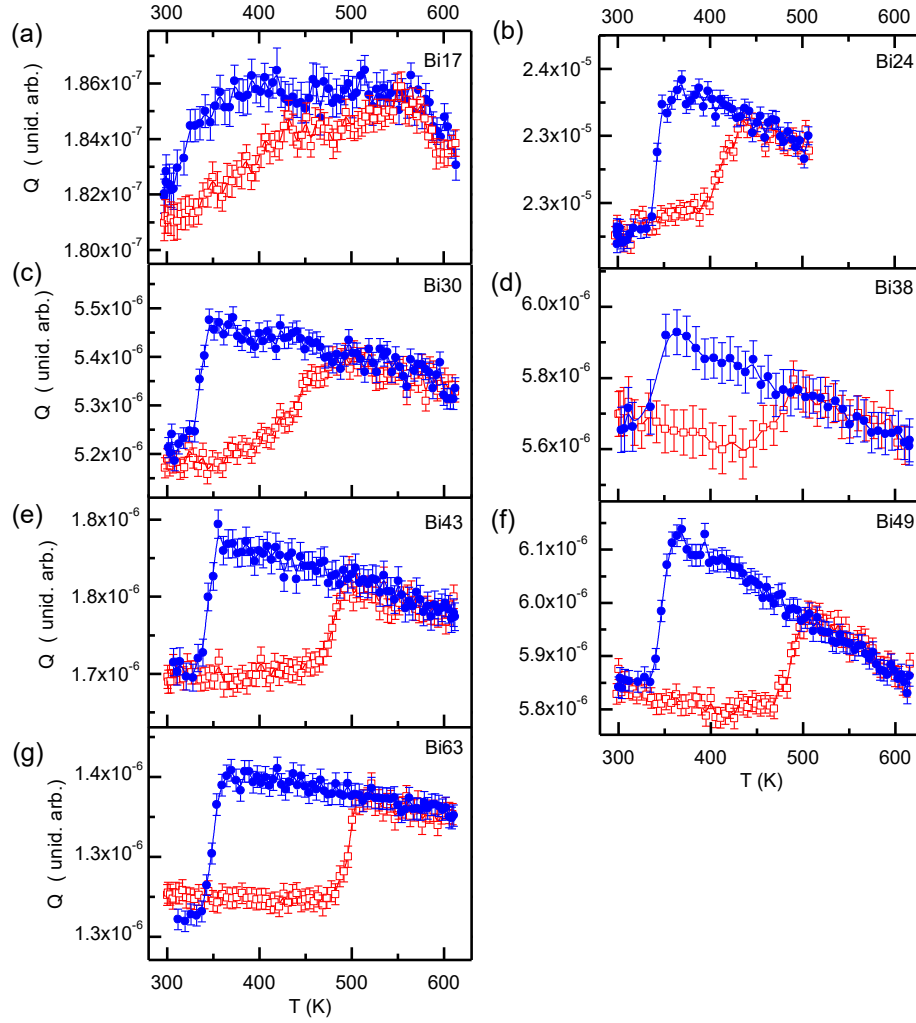


Figura 28: Intensidade de SAXS integrada Q como função da temperatura T para as diferentes amostras estudadas. Os símbolos quadrados (em vermelho) correspondem aos valores Q durante o aquecimento e os círculos fechados (em azul) são os valores Q durante o resfriamento das amostras.

4.2 Espalhamento de raios X a alto ângulo

Como já discutido anteriormente, simultaneamente com as medidas de SAXS foi medido a difração de raios X. Estudou-se um total de sete amostras contendo nanocristais de Bi com diferentes valores de diâmetro médio $\langle M \rangle$ encontrados por difração, indo desde $\langle M \rangle = 40$ Å até $\langle M \rangle = 130$ Å.

As curvas de intensidades difratadas como função da temperatura para duas das sete amostras estudadas são mostradas nas Figs. 29(a) e (b), contendo nanocristais de Bi com valores de raio médio obtidos por SAXS iguais a 17,21 Å e 62,55 Å, respectivamente.

Como característica geral vemos os picos de difração correspondentes ao Bi nanocristalino sobre os picos largos (halos) associados à estrutura amorfa do vidro onde as nanopartículas estão embebidas. As posições e intensidades relativas dos picos coincidem aproximadamente com as observadas para cristais de Bi com dimensões macroscópicas o que confirma resultados de estudos anteriores que mostram que as NPs de Bi apresentam estrutura cristalográfica romboédrica.

Devido a pequena dimensão das nanopartículas os picos são bastante mais largos do que os observados para o Bi massivo. É evidente nas figuras que a amostra Bi63 possui os picos mais bem definidos do que os da amostra Bi24, já que o tamanho médio dos nanocristais nesse caso é maior.

As medidas de intensidade de WAXS foram realizadas em diferentes temperaturas durante o aquecimento das amostras, desde a temperatura ambiente até 630 K (esta última sendo mais alta do que a temperatura de fusão do Bi bulk: 544,4 K) e depois, também em várias temperaturas, durante o resfriamento das amostras até a temperatura ambiente.

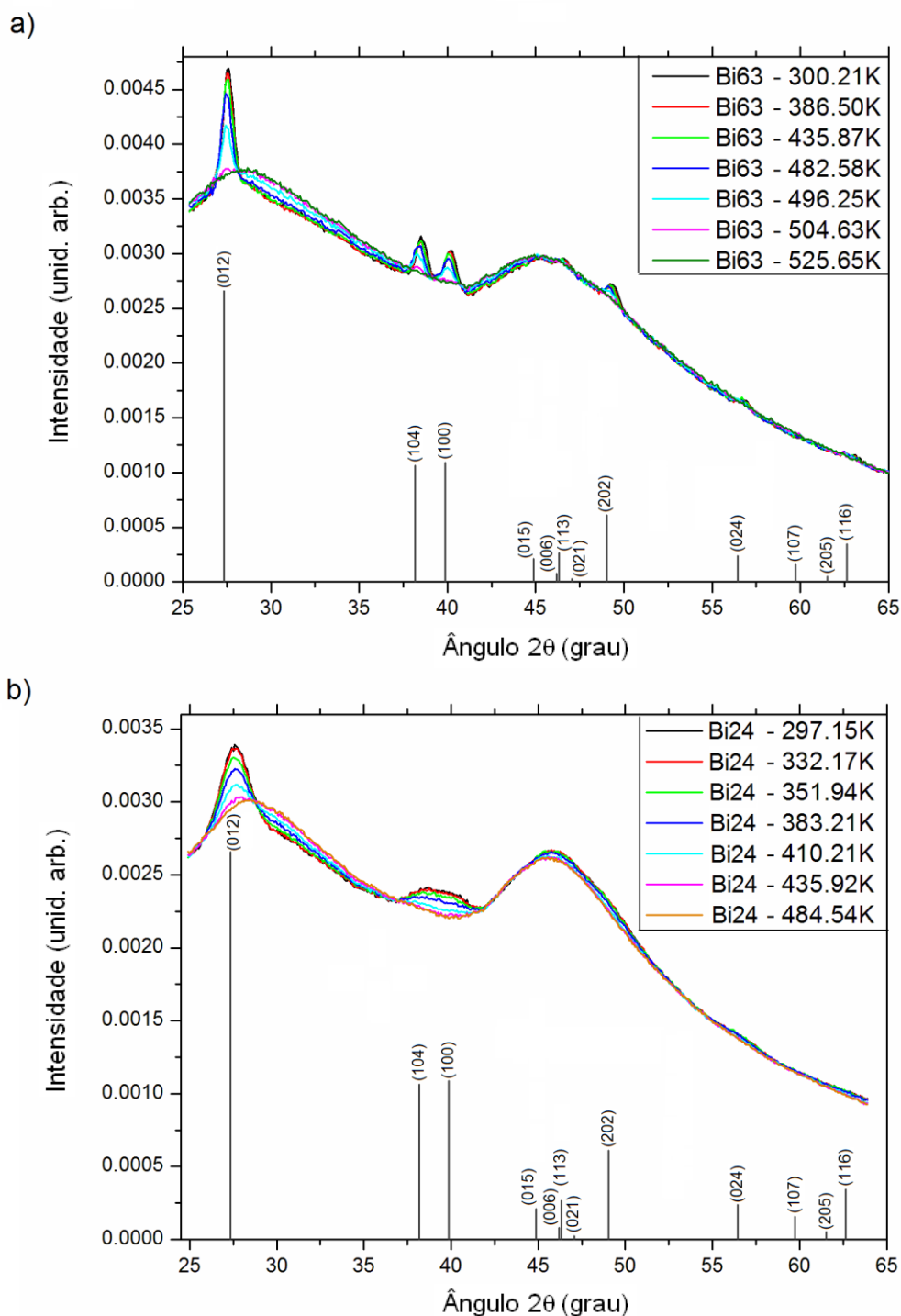


Figura 29: Intensidade difratada como função do ângulo de espalhamento da amostra BiO₂ para várias temperaturas medidas durante o aquecimento para a amostra contendo nanocristais de Bi com raio médio igual a 63 Å (a) e 24 Å (b). As medidas foram feitas usando radiação com comprimento de onda de 1,5498 Å. As linhas verticais, em preto, indicam os ângulos das linhas de difração para o bismuto com dimensões macroscópicas (*bulk*) a 293 K (extraídos da ficha cristalográfica JCPDS PDF No. 44-1246).

Podemos notar que os picos correspondentes à reflexão (012), e também os das demais reflexões, estão ligeiramente deslocados para ângulos maiores com relação ao pico de difração dos cristais de Bi com dimensões macroscópicas. Segundo a equação de Bragg (Eq.

8), fica claro que os parâmetros de rede dos nanocristais de Bi aqui estudados são menores do que os do Bi macroscópico. Uma discussão sobre esse comportamento será feita no próximo capítulo.

Os gráficos da Fig. 29 mostram que a intensidade dos picos de difração diminui com o aumento da temperatura. A razão para esse comportamento é a fusão dos nanocristais menores na medida em que a temperatura aumenta. Ao mesmo tempo observa-se um aumento na intensidade na faixa angular entre 27 e 37 graus. Esse aumento na intensidade nessa região da curva é consequência da contribuição das nanopartículas de Bi fundidas, que agora espalham em ângulos diferentes dos ângulos onde espalha a fração cristalina. Em outras palavras, os fótons incidentes que antes eram espalhados para os picos de difração agora são espalhados nos ângulos correspondentes ao espalhamento do Bi amorfo (fundido). Isso é de tal forma evidente que podemos notar que à medida que a área dos picos de difração associados à estrutura cristalina vai diminuindo, a intensidade no intervalo entre 27 e 37 graus aumenta na mesma proporção (espalhamento devido às NPs fundidas).

A partir da análise das curvas de WAXS medidas em diferentes temperaturas foi possível determinar a dependência com a temperatura do: a) diâmetro médio dos nanocristais; b) fração do volume de Bi cristalino em relação ao volume total das nanopartículas de Bi e c) parâmetros de rede da estrutura cristalina.

A intensidade total espalhada é dada pela soma das intensidades das partículas de Bi cristalinas, mais a intensidade devida às nanopartículas de Bi fundidas (amorf), mais a contribuição devida ao vidro:

$$I_{Tot}(T, 2\theta) = I_{Bi-crist}(T, 2\theta) + I_{Bi-amorf}(T, 2\theta) + I_v(T, 2\theta) \quad (58)$$

Para eliminar a contribuição do vidro para a intensidade total, subtraiu-se de cada curva a curva de intensidade medida na temperatura em que todas as nanopartículas estavam fundidas, $I_{Tot}(T = 630 K, 2\theta)$. Nessa temperatura, não houve mudanças visíveis no espalhamento gerado pelo vidro. Dessa forma, as curvas resultantes correspondem unicamente às intensidades devidas às nanopartículas de Bi cristalinas mais a diferença entre a intensidade devida às NPs de Bi que já estão fundidas na temperatura T e a intensidade devida às NPs de Bi tomadas numa temperatura onde todas estavam fundidas. A intensidade resultante é dada então por:

$$I_{Tot}(T, 2\theta) = I_{Bi-crist}(T, 2\theta) + I_{Bi-amorf}(T, 2\theta) - I_{Bi-amorf}(T = 630\text{K}, 2\theta) \quad (59)$$

As curvas resultantes, determinadas usando a Eq. (78), para duas das amostras estudadas estão mostradas na Fig. 30.

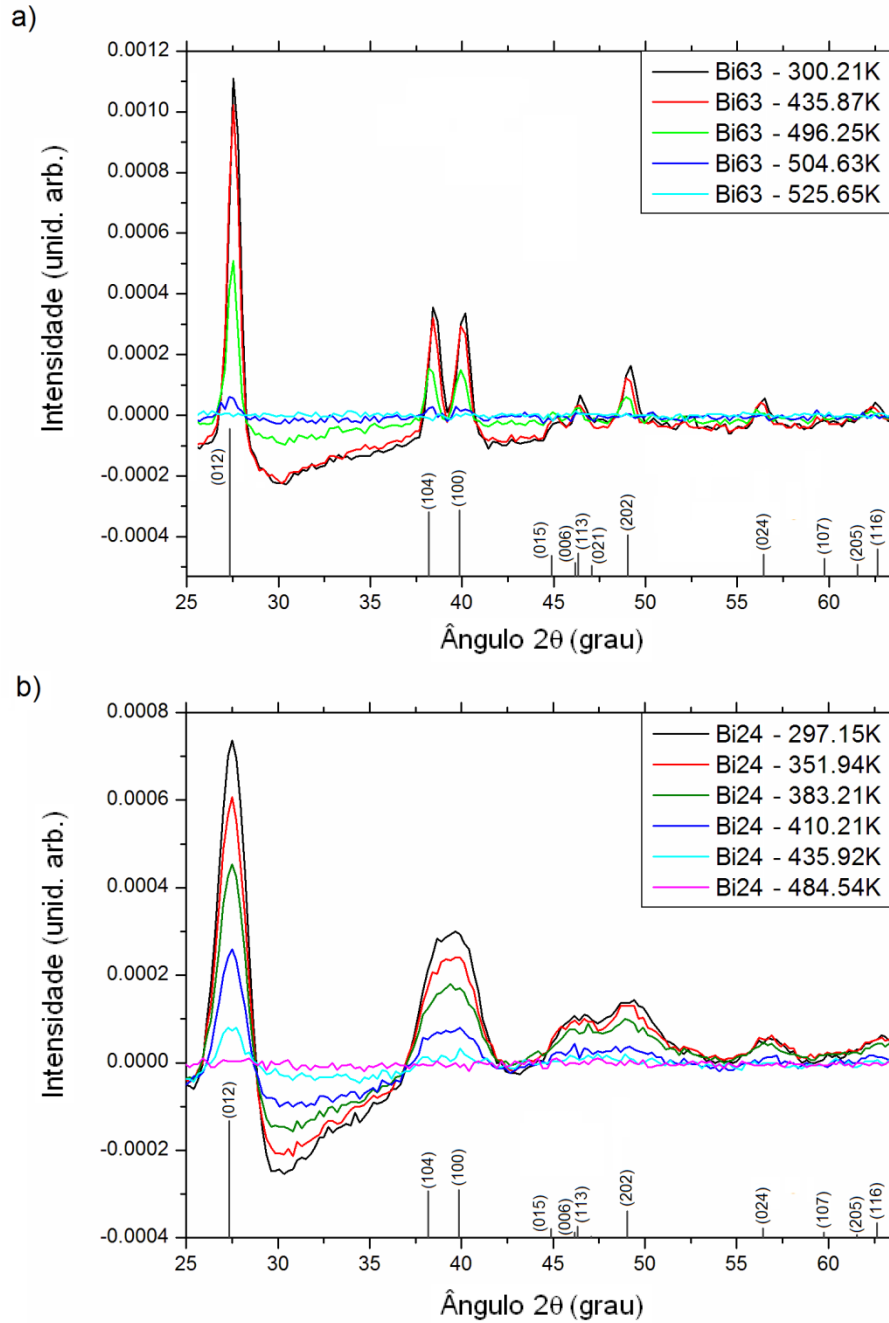


Figura 30: Intensidades difratadas determinadas usando a Eq. (59) pelas amostras Bi63 (a) e Bi24 (b) em função do ângulo 2θ para as temperaturas indicadas. As barras em cinza correspondem às linhas de difração para o caso do Bismuto *bulk* a 293K com comprimento de onda já citado acima.

Torna-se evidente que as reflexões indexadas na Fig. 30 correspondem à intensidade difratada pelas nanopartículas em seu estado cristalino, e a parte negativa está relacionada à subtração da intensidade das nanopartículas fundidas (amorfas). A partir dessas curvas subtraídas podemos agora investigar como os parâmetros de rede, o tamanho dos cristais, e a fração cristalina se comportam como função da temperatura para cada amostra na fusão e na cristalização.

A análise descrita a seguir foi realizada para todas as amostras, tanto para o caso da fusão quanto para a cristalização. Para não deixar a leitura cansativa para o leitor, em alguns casos apenas gráficos referentes a algumas amostras serão mostrados, normalmente buscando mostrar a diferença entre os dados quando relacionados com tamanhos maiores e menores.

4.2.1 Modelagem

As curvas de intensidade difratada (curvas de WAXS) foram modeladas assumindo picos de difração com forma Gaussiana, já que permitem um ótimo ajuste às curvas e já foram usadas em trabalho anterior [25]. Assim a intensidade devida à fração cristalina pode ser escrita como:

$$I_{Bicrist}(2\theta) = \sum \frac{A_{hkl}}{\sqrt{2\pi}\sigma'_{hkl}} \cdot \exp[-(2\theta - 2\theta_{hkl})^2 / (2\sigma'^2_{hkl})] \quad (60)$$

onde A_{hkl} é a área do pico com índices de Miller iguais a hkl (correspondentes à estrutura do Bi cristalino), 2θ o ângulo de espalhamento, σ'_{hkl} o desvio padrão associado a função gaussiana que representa o pico de difração, e $2\theta_{hkl}$ é o ângulo de difração (em radianos) correspondente a posição da reflexão hkl , dado por:

$$2\theta_{hkl} = 2 \cdot \arcsin \left(\lambda / \sqrt{\frac{2}{(4/3)(h^2 + hk + k^2)/a^2 + l^2/c^2}} \right), \quad (61)$$

sendo a e c os parâmetros de rede da cela hexagonal e λ o comprimento de onda da radiação utilizada.

Por outro lado σ'_{hkl} está relacionado com a largura intrínseca do pico de difração σ_{hkl} (largura que seria obtida para um feixe incidente monocromático com divergência nula) através da equação:

$$\sigma'_{hkl}{}^2 = \sigma_{hkl}{}^2 + L_i{}^2, \quad (62)$$

onde L_i é o alargamento instrumental (vide Seção 2.2.3.1). Para nanocristais esféricos o parâmetro σ_{hkl} está relacionado com o seu diâmetro $\langle M \rangle$ através da equação de Scherrer, sendo $B(2\theta_B) = \sqrt{2\pi}\sigma$ [28]:

$$\langle M \rangle = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi}\sigma \cos\theta_{hkl}}. \quad (63)$$

No presente estudo o alargamento experimental foi determinado medindo-se a intensidade de um padrão de Alumina (Al_2O_3) com cristalitos de tamanho de grão de cerca de 0,5 μm adquiridos do NIST (*National Institute of Standards*, Estados Unidos). Para cristais com essa dimensão (0,5 μm) a largura dos picos de difração se deve quase que exclusivamente aos efeitos instrumentais, já que o alargamento dos picos devidos ao efeito de tamanho é desprezível nesse caso.

Para levar em conta a contribuição negativa devida à fração amorfa de nanopartículas de Bi (fundidas) um conjunto de três funções gaussianas $G_1(2\theta) + G_2(2\theta) + G_3(2\theta)$ foram usadas. A equação final a ser ajustada às curvas mostradas nos gráficos da Fig. 31 é dada por:

$$I_{WAXS}(2\theta) = \sum \frac{A_{hkl}}{\sqrt{2\pi}\sigma'_{hkl}} \cdot \exp\left[\frac{-(2\theta - 2\theta_{hkl})^2}{(2\sigma'_{hkl})^2}\right] - G_1(2\theta) - G_2(2\theta) - G_3(2\theta) \quad (64)$$

A partir de um procedimento de melhor ajuste da Eq. (64) às curvas de intensidade difratada os valores dos: parâmetros de rede, diâmetro médio dos nanocristais e a fração de Bi em estado cristalino puderam ser determinados. Para esse propósito, uma rotina em linguagem PYTHON foi escrita a fim de fazer os ajustes às curvas experimentais de difração. A aplicação desse procedimento para às curvas de difração medidas em diferentes temperaturas, durante o aquecimento e resfriamento das amostras, permitiu determinar a dependência desses parâmetros descritos anteriormente com a temperatura das amostras.

As curvas de difração experimentais juntamente com as curvas que melhor se ajustam as curvas experimentais usando o modelo acima descrito estão dadas na Fig. 31. Com se vê,

existe um bom acordo entre os dados experimentais e o modelo acima descrito, onde funções gaussianas são utilizadas para representar a forma dos picos de difração associados aos nanocristais de Bi. Note que a posição dos picos e a sua largura são dados pelos valores dos parâmetros de rede a e c e pelo diâmetro dos nanocristais através das Eqs. (61) e (63), respectivamente.

Nas seções seguintes serão apresentadas as dependências do diâmetro médio, parâmetros de rede, e fração cristalina de Bi como função da temperatura, em amostras com nanocristais de diferentes valores de raio médio.

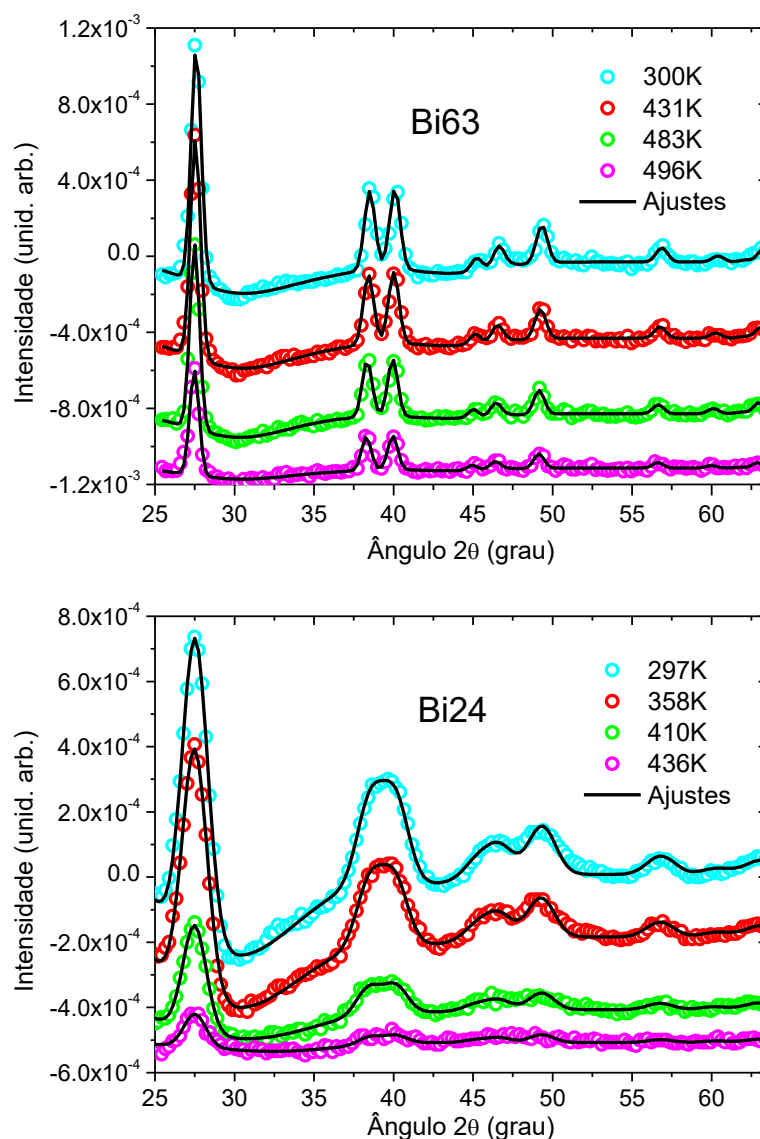


Figura 31: Curvas de intensidade difratada experimental (símbolos) e curva correspondendo ao melhor ajuste da Eq. (64) aos dados experimentais (linhas contínuas). O gráfico (a) corresponde a amostra Bi63 e o gráfico (b) corresponde a amostra Bi24.

4.2.2 Intensidade integrada e volume total ocupado pelos nanocristais

A intensidade integrada sob a curva que representa cada um dos picos de difração I_{hkl} é proporcional ao volume ocupado pelos cristais responsáveis por essa difração [28]. Por esse motivo, é esperado que a área dos picos de difração diminua na medida em que as nanopartículas fundem (durante o aumento na temperatura das amostras) e aumente novamente quando as partículas cristalizam (durante a diminuição da temperatura). Como a temperatura de fusão e cristalização das nanopartículas é, em geral, uma função do raio médio das nanopartículas, é esperado que para um conjunto de nanocristais com certa dispersão nos valores de raio, a redução na intensidade integrada dos picos de difração ocorra numa ampla faixa de temperatura, indo desde a temperatura onde fundem os cristais menores até a temperatura onde fundem os maiores. Em especial para o Bi em vidro sódio-borato, resultados anteriores mostram que os nanocristais menores fundem em temperaturas menores [25, 26, 43-56]. Da mesma maneira, durante a diminuição da temperatura, os nanocristais de Bi menores cristalizam a temperaturas menores.

Nesta seção serão apresentados os resultados que mostram como varia a intensidade integrada e, portanto, o volume total ocupado pelas partículas de Bi cristalinas, como função da temperatura das amostras nos seguintes casos: (i) durante o aquecimento das mesmas, até temperaturas superiores às temperaturas onde se dá a fusão de todas as partículas, e (ii) durante o resfriamentos dos vidros contendo as nanopartículas até temperaturas menores do que as temperaturas onde elas voltam a ter estrutura cristalina.

No presente texto, denominaremos de fração cristalina a razão entre o volume total das nanopartículas que se encontram em fase cristalinas $V_c(T)$ e volume total ocupado por todas as nanopartículas (cristalinas ou não) V_{tot} . A fração cristalina é, portanto, igual a $V_c(T)/V_{tot}$.

4.2.2.1 Correção de Debye-Waller (efeito da temperatura) na fração cristalina

Em temperaturas suficientemente baixas, onde todas as partículas estão em fase cristalina temos $\frac{V_c(T)}{V_{tot}} = 1$. Como veremos nos resultados apresentados a seguir, na temperatura ambiente (~ 298 K) as nanopartículas de Bi se encontram todas na fase cristalina. Por outro lado quando todas as partículas estão fundidas $V_c(T) = 0$ e, portanto, $V_c(T)/V_{tot} = 0$.

É importante lembrar ainda que, devido ao movimento oscilatório dos átomos, em consequência da agitação térmica, a intensidade difratada diminui com o aumento da

temperatura. Para ter em conta esse efeito é necessário aplicar a correção de Debye-Waller às curvas de difração medidas [28]. Levando esse efeito em conta, a relação entre a fração cristalina e a intensidade integrada da reflexão (012) é dada por:

$$\frac{V_c(T)}{V_{tot}} = \frac{I_{012}(T)/e^{-2M(T)}}{I_{012}(T=298\text{ K})/e^{-2M(298\text{ K})}}, \quad (65)$$

onde $I_{012}(T = 298\text{ K})$ é a intensidade medida na temperatura ambiente (onde a fração cristalina é 1) e $e^{-2M(T)}$ é o fator de normalização de Debye-Waller. A função $M(T)$ pode ser determinada a partir da temperatura de Debye do Bi (112 K [62]) usando a Eq. (7).

É importante mencionar que a forma da Eq. (65) é válida para qualquer uma das reflexões (hkl). A razão para a escolha em particular da reflexão (012) se deveu ao fato de que esta é a reflexão com maior intensidade para o caso dos cristais de Bi e, portanto, permite a obtenção de resultados mais precisos.

A Fig. 32 mostra como varia a fração cristalina das nanopartículas de Bi como função da temperatura para a amostra Bi63 nos casos *com* e *sem* a correção de Debye-Waller. Vemos na figura que, para temperaturas em torno de 450 K, a diminuição na intensidade devida aos efeitos de agitação térmica é de cerca de 8%.

Nesta figura vemos que a fração cristalina permanece constante até cerca de 430 K, indicando que, abaixo dessa temperatura, não ocorre fusão de um número significativo de nanocristais nessa amostra. Por outro lado, quando a amostra é aquecida acima dessa temperatura, observa-se uma contínua diminuição na intensidade difratada, que cai a zero em cerca de 510 K. Essa diminuição da intensidade no intervalo de temperatura entre 430 K e 510 K indica que é nesse intervalo de temperatura que se dá a fusão das nanopartículas para essa amostra. Acima de 510 K todas as nanopartículas se encontram fundidas.

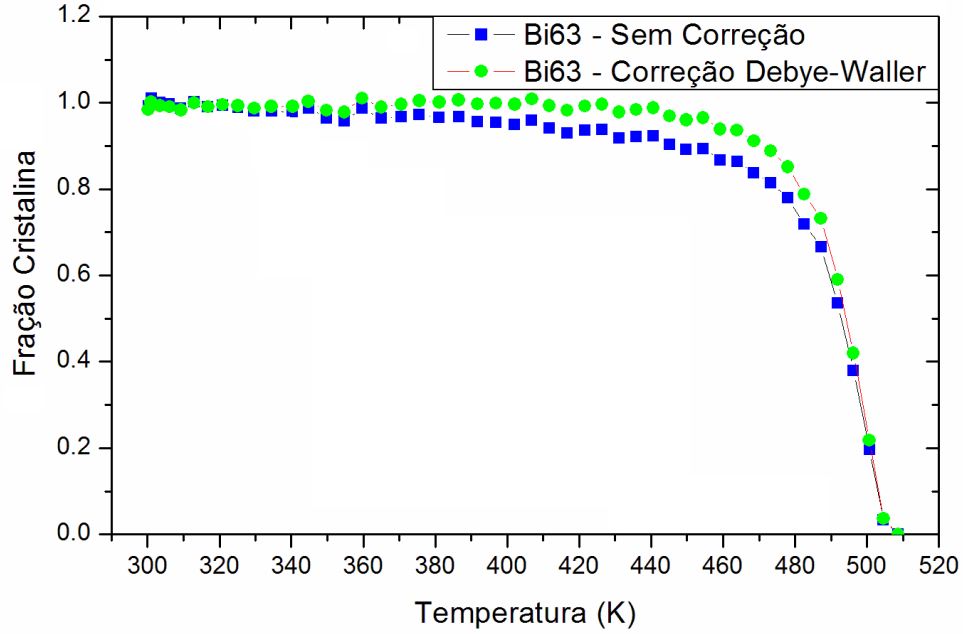


Figura 32: Fração cristalina da reflexão (012) como função da temperatura durante o aquecimento da amostra Bi63 desde a temperatura ambiente até 520 K. São mostrados os valores com e sem a correção de Debye-Waller.

4.2.2.2 Correlação entre o volume da fração cristalina e volume da fração de nanocristais fundidos

Como descrito anteriormente, na Eq. (59), a diferença

$$I_{Bi-amorf}(T, 2\theta) - I_{Bi-amorf}(T = 630 K, 2\theta) \quad (66)$$

representa a diferença entre a intensidade espalhada pelas partículas de Bi amorfas, numa temperatura T e a intensidade que elas espalham quando estão todas fundidas, ou seja quando estão numa temperatura superior a temperatura de fusão de todas as partículas. Desse modo podemos entender que o módulo dessa diferença deve ser proporcional ao número de partículas que ainda não fundiram. Em outras palavras, ela deve ser proporcional à intensidade difratada pelas partículas de Bi em fase cristalina.

O gráfico das intensidades integradas do pico (012) e da parte amorfa em função da temperatura obtidos dos dados de difração medidos durante o aquecimento da amostra Bi07 estão mostrados no gráfico da Fig. 33. Para efeitos de comparação, as duas curvas de intensidade estão normalizadas de modo que a intensidade em temperatura ambiente seja

igual a 1. Nota-se que as curvas possuem aproximadamente o mesmo perfil, o que confirma as afirmações acima.

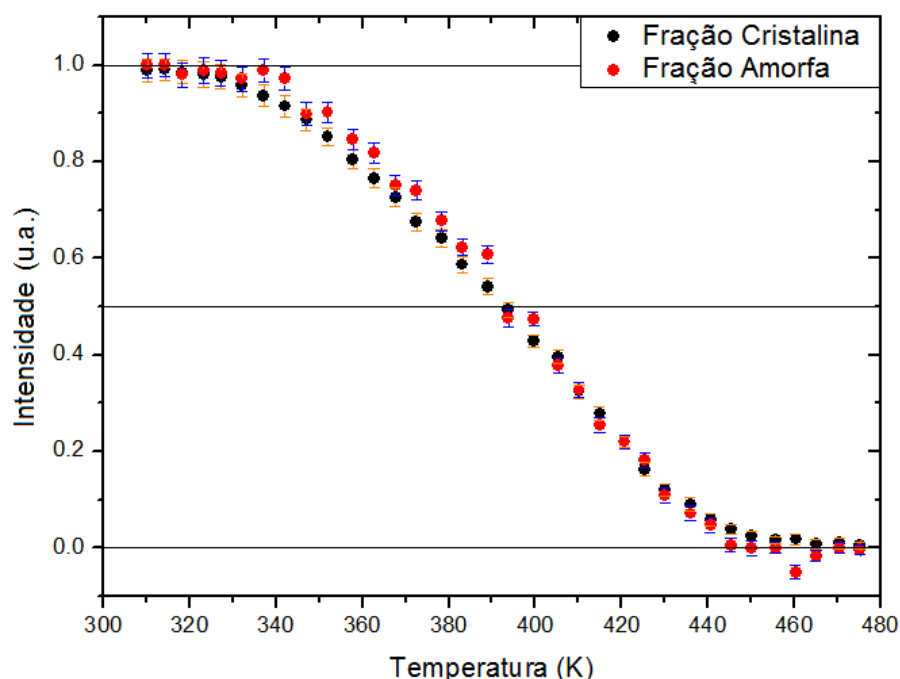


Figura 33: Intensidades integradas do pico (012) e da parte amorfa em função da temperatura para a amostra Bi24. Para uma melhor comparação as curvas estão normalizadas de modo que na temperatura ambiente as curvas tenham o mesmo valor.

4.2.2.3 Análise da reprodutibilidade para diversos ciclos de subida e descida de temperatura

Para verificar a reprodutibilidade no comportamento da intensidade difratada, uma das amostras, Bi38, teve sua intensidade difratada medida para um conjunto de três ciclos sucessivos aquecimento-resfriamento, cada ciclo indo desde a temperatura ambiente até cerca de 600 K e depois novamente até a temperatura ambiente. As curvas mostrando a dependência da fração cristalina de Bi com a temperatura, durante os ciclos de aumento e diminuição da temperatura, para os três ciclos, estão mostradas na Fig. 34.

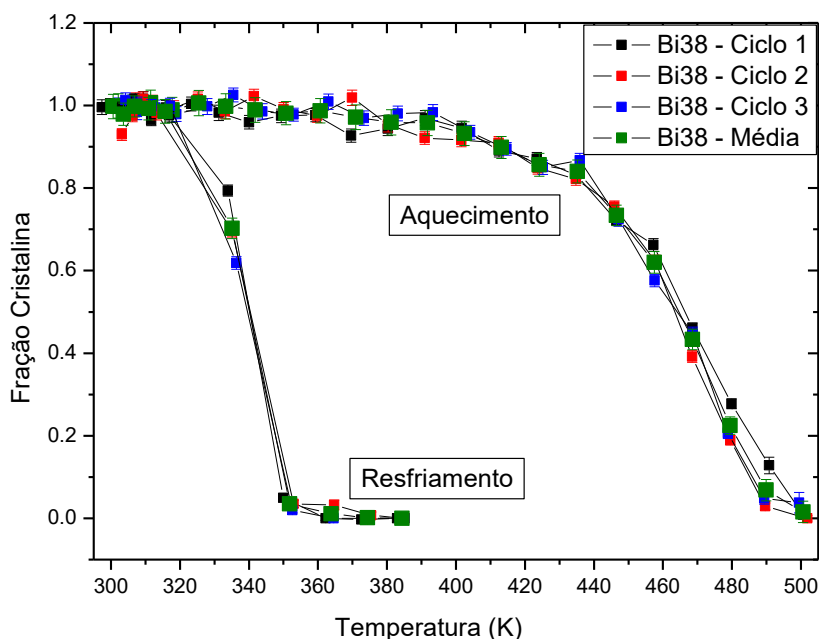


Figura 34: Fração cristalina como função da temperatura para os três ciclos aquecimento-resfriamento para a amostra Bi38. Nas cores preta, azul e magenta são mostradas as frações cristalinas como função da temperatura durante os processos de aquecimento e resfriamento. Já na cor verde é mostrada a média para todos os três aquecimentos e para os três resfriamentos. Os quadrados com as mesmas cores correspondem a um mesmo ciclo.

Na Fig. 34 vemos que a fusão das nanopartículas, observada na rampa de aquecimento da amostra, começa por volta de 375 K e termina em cerca de 510 K. Ao longo da rampa de resfriamento a intensidade difratada continua nula até que a temperatura da amostra atinja o valor de cerca de 350 K. Para temperaturas menores se observa um rápido aumento da intensidade, numa taxa bastante superior ao observado no processo de fusão das nanopartículas. Em cerca de 320 K a intensidade difratada volta ter o mesmo valor que tinha antes do processo de aquecimento indicando a recristalização total das nanopartículas abaixo dessa temperatura. Esse resultado confirma os resultados de estudos anteriores [25], onde observou-se que a cristalização das nanopartículas pode ocorrer em temperaturas bastante inferiores às temperaturas onde se dá a fusão das mesmas. Nesse caso, a solidificação começa a ocorrer cerca de 120 K abaixo da temperatura onde os nanocristais já estão todos fundidos.

Podemos observar ainda que, dentro da incerteza experimental, as intensidades como função da temperatura são aproximadamente as mesmas nos três ciclos aquecimento-resfriamento mostrando que os resultados obtidos são reprodutíveis.

4.2.2.4 Dependência da intensidade difratada com a temperatura em amostras contendo conjuntos de nanocristais de Bi com diferentes valores de raio médio.

Na Fig. 35 estão os gráficos da fração cristalina como função da temperatura para todas as amostras estudadas, para os processos de aquecimento Fig. 35(a) e para o processo de resfriamento Fig. 35(b). Na legenda das figuras aparecem os valores do raio médio das nanopartículas de Bi determinadas pela técnica de SAXS. Os resultados acerca do tamanho médio das nanopartículas de cada amostra e a sua dependência com a temperatura serão apresentados na seção seguinte.

Como podemos ver no gráfico da Fig. 35(a), as temperaturas para as quais se dá a fusão das nanopartículas (temperaturas onde ocorre a diminuição da fração cristalina) diminuem na medida em que o tamanho médio das nanopartículas nos diferentes vidros também diminui, confirmando assim resultados de estudos anteriores [25].

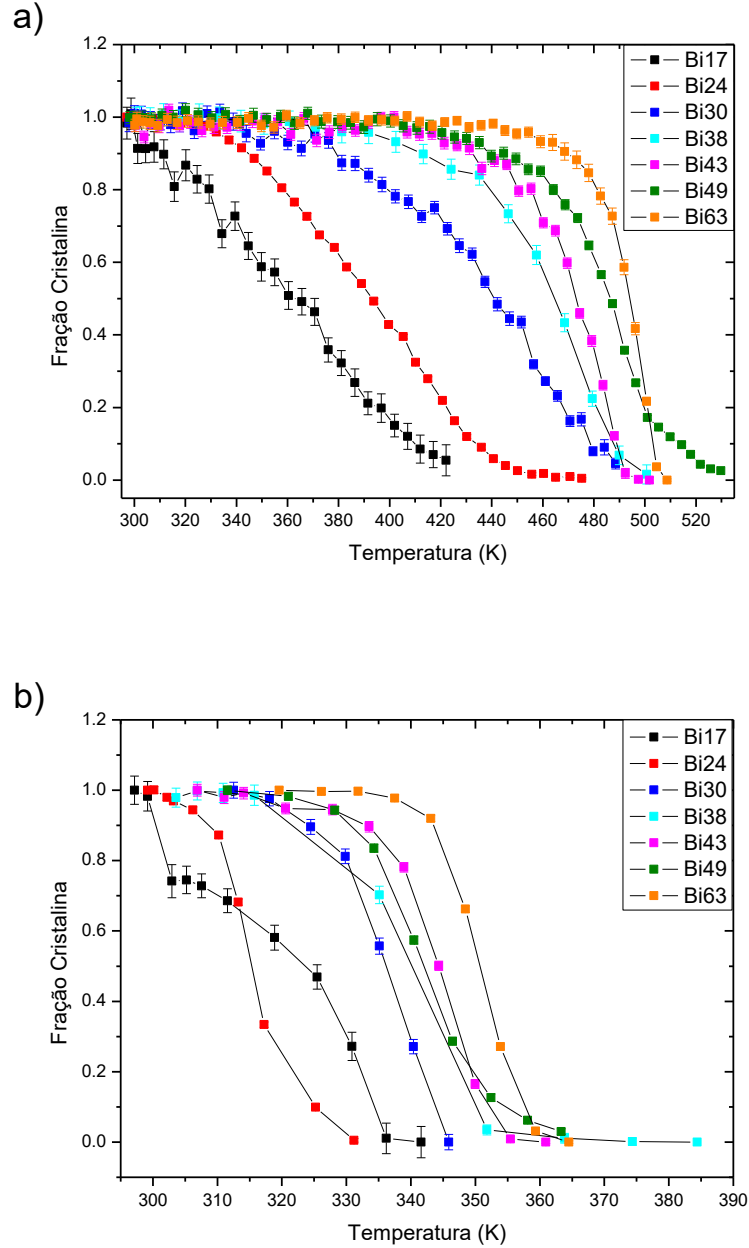


Figura 35: (a) Fração cristalina das nanopartículas de Bi versus a temperatura T durante o aquecimento para vidros contendo nanopartículas com diferentes distribuições de tamanhos. (b) o mesmo para a rampa de resfriamento. A legenda na figura mostra o diâmetro médio das nanopartículas em cada amostra, determinado através do procedimento descrito na Seção 4.2.1.

Observa-se ainda (Fig. 35b) que, para todas as amostras, a temperatura de cristalização das nanopartículas ocorre em valores de temperatura bastante inferiores às temperaturas onde se inicia o processo de fusão das mesmas. Além disso, verifica-se que as temperaturas de cristalização são menores para as amostras onde o raio médio das nanopartículas é menor.

Outro ponto a ser citado é que, a partir da Fig. 35(a), podemos notar que a amostra Bi49 possui sua temperatura onde todas as NPs estão fundidas em uma temperatura mais alta

do que a amostra Bi63, que possui um raio médio maior. Entretanto, devemos lembrar que ao observarmos a Fig. 22 das distribuições de volume encontradas por SAXS, a amostra Bi49 possui uma quantidade pequena, mas não desprezível, de NPs maiores do que a amostra Bi63. Além disso, na Fig. 35(b), vemos que a amostra Bi24 aparentemente tem uma temperatura de solidificação média menor do que a amostra Bi17, que possui menores tamanhos. Isso é creditado ao fato da dificuldade da obtenção da fração cristalina para a amostra Bi17, devido à sua baixa intensidade difratada.

4.2.3 Diâmetro médio das nanopartículas que se encontram na fase cristalina

Os gráficos das Figs 36 e 37 mostram como varia o diâmetro médio das partículas de Bi cristalinas como função da temperatura da amostra durante os seguintes processos: (i) aquecimento da amostra até as temperaturas onde se dá a quase completa fusão de todos os nanocristais (gráficos à esquerda) e (ii) posterior resfriamento das amostras até a temperatura ambiente (gráficos à direita). Para permitir uma melhor visualização, as curvas correspondentes aos nanocristais maiores são mostradas na Fig. 36 e as das partículas menores no gráfico da Fig. 37.

O gráfico da Fig. 37 mostra que para temperaturas menores do que cerca de 450 K o valor do raio médio dos nanocristais $\langle M \rangle$ apresenta um pequeno aumento no seu valor quando comparado com o valor de $\langle M \rangle$ na temperatura ambiente (~ 300 K). Para temperaturas maiores, que coincidem com as temperaturas nas quais os nanocristais fundem, observa-se um rápido aumento nos valores de $\langle M \rangle$. O crescimento de $\langle M \rangle$ na medida em que a temperatura aumenta se explica pela fusão dos nanocristais menores. Como só contribuem para a difração as partículas cristalinas, a fusão das menores faz com o raio médio das que ainda estão cristalinas aumente. Esse resultado confirma resultados anteriores que mostram que as nanopartículas menores fundem a temperaturas mais baixas [43, 44, 45, 26, 25, 46, 47, 48, 49, 50] [51, 52, 53, 54, 55, 56].

Resultados similares são observados na Fig. 37 para as amostras onde o raio médio das nanopartículas é menor. A diferença é que, nesse caso, um aumento significativo nos valores de $\langle M \rangle$ ocorre já em temperaturas bem mais baixas. Isso se deve ao menor valor do tamanho das nanopartículas nessas amostras, que irão fundir em temperaturas menores.

Um comportamento inverso é observado durante a diminuição da temperatura das amostras. Os gráficos à direita das Figs.s 36 e 37 mostra uma redução no tamanho médio das partículas cristalinas na medida em que a temperatura diminui. Esse resultado é consistente com o observado em experimentos anteriores, que mostram que a temperatura de cristalização diminui com a diminuição do tamanho das partículas [63]. Note ainda que o processo de cristalização das nanopartículas se dá num intervalo menor de temperaturas e em temperaturas bem mais baixas do que as temperaturas nas quais ocorre a fusão.

Como seria esperado, também é possível notar que depois da cristalização completa das nanopartículas o diâmetro médio dos nanocristais volta a ter o mesmo valor que tinha antes do processo de aquecimento. Outro ponto importante a ser enfatizado é que os resultados obtidos por WAXS para o diâmetro médio ($\langle M \rangle$) das NPs coincidem dentro dos seus erros com os valores obtidos por SAXS para o raio médio ($\langle R \rangle = \langle M \rangle / 2$) das NPs, de tal forma que podemos comprovar que estamos estudando NPs monocristalinas, e não policristalinas.

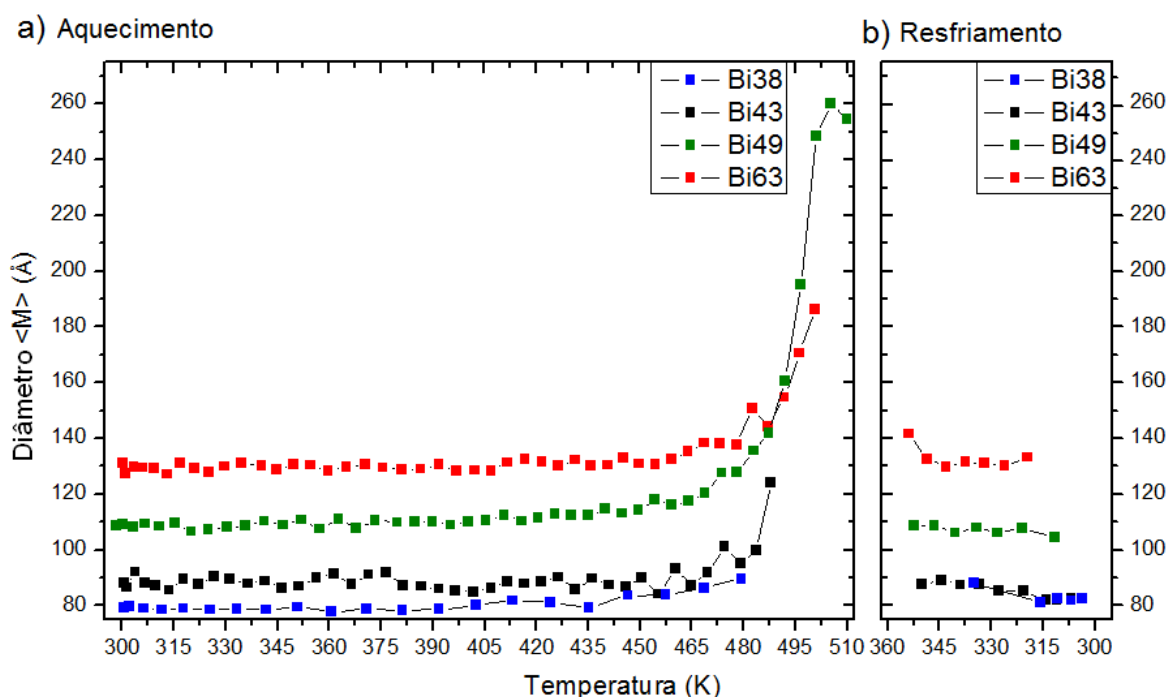


Figura 36: Diâmetro médio dos nanocristais de Bi $\langle M \rangle$ como função da temperatura para as amostras Bi38, Bi43, Bi49 e Bi63 (nanocristais com diâmetro médio maior) durante o aquecimento (a) e resfriamento das amostras (b).

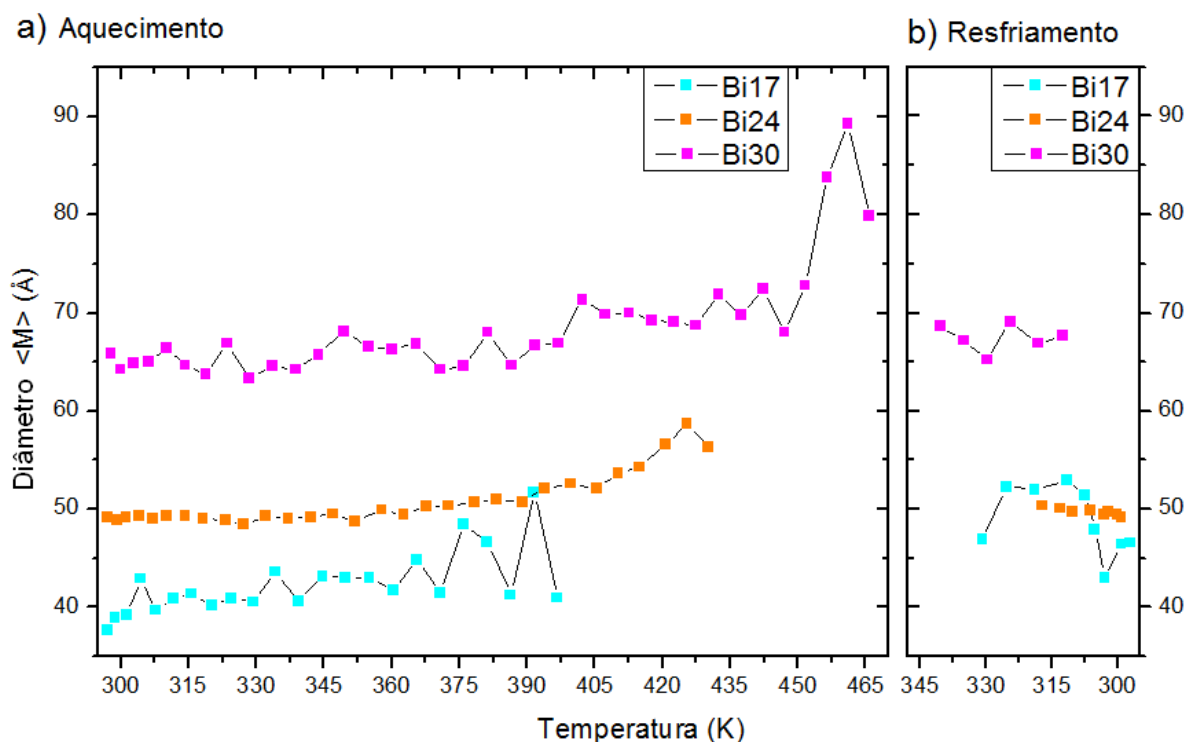


Figura 37: Diâmetro médio $\langle M \rangle$ dos nanocristais de Bi como função da temperatura para as amostras Bi17, Bi24 e Bi30 (nanocristais com diâmetro médio menor) durante o aquecimento (a) e resfriamento das amostras (b).

4.2.4 Parâmetros de rede

Os parâmetros de rede da estrutura cristalina dos nanocristais de Bi foram obtidos através do procedimento de melhor ajuste descrito na Seção 4.2.1 através da Eq. (61) que relaciona a posição dos vários picos de difração com os valores a e c da cela cristalográfica hexagonal.

4.2.4.1 Verificação da reprodutibilidade dos resultados

Para verificar se o procedimento utilizado gera resultados reprodutíveis, analisou-se a dependência dos parâmetros de rede em função da temperatura para a amostra Bi03 em três ciclos completos de subida e descida de temperatura no intervalo em T que foi desde a temperatura ambiente até cerca de 600 K.

Os resultados estão mostrados no gráfico da Fig. 38. Observa que durante o aquecimento da amostra, Figs. 38(a) e 38(b), gráficos à direita, o valor do parâmetro de rede aumenta com o aumento da temperatura. Os resultados mostram ainda que, dentro do erro experimental, as curvas a versus T e c versus T são as mesmas nos três ciclos.

Durante o resfriamento as nanopartículas permanecem líquidas até temperaturas muito abaixo da temperatura de fusão do Bi massivo. A cristalização só passa a ocorrer em temperaturas abaixo de cerca de 340 K. Por esse motivo o intervalo em T onde os parâmetros de rede a e c puderam ser medidos foi menor. Aqui os dois parâmetros de rede, a e c , diminuem na medida em que a temperatura diminui e, dentro do erro experimental, voltam a ter o mesmo valor que tinham antes do aquecimento. Os resultados sugerem ainda que a taxa de diminuição com a temperatura do parâmetro de rede a é maior do que a de c .

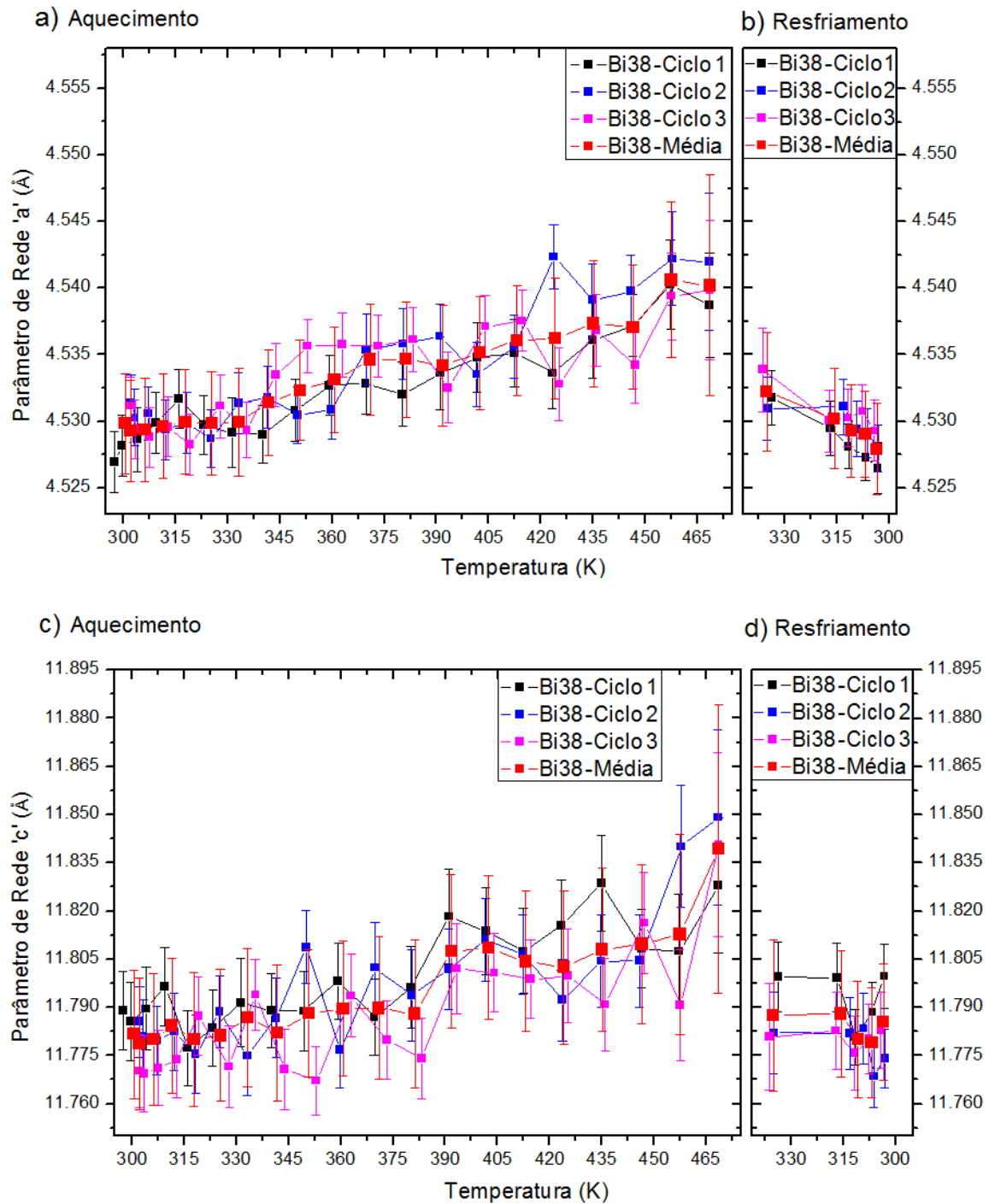


Figura 38: Parâmetros de rede a em função da temperatura durante o aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra Bi38 contendo nanopartículas de Bi. (c) e (d) o mesmo para o parâmetro de rede c . As diferentes cores nos gráficos representam os diferentes ciclos de aquecimento-resfriamento.

4.2.4.2 Parâmetros de rede a e c em função da temperatura para diversos vidros contendo nanocristais com diferentes valores de raio médio

Na Fig. 39 estão mostrados os parâmetros de rede da estrutura cristalina dos nanocristais de Bi como função da temperatura T para diversas amostras de vidro contendo nanocristais com diferentes valores de raio médio. Para todas as amostras se observa um aumento nos valores dos parâmetros a e c na medida em que T aumenta. Esse comportamento é esperado como consequência da expansão térmica das nanopartículas. Durante o resfriamento os parâmetros de rede diminuem, e quando T cai até a temperatura ambiente a e c voltam a ter os mesmos valores que tinham nessa temperatura antes do processo de aquecimento.

A curva contínua, que aparece nos gráficos da Fig. 39, representa os valores dos parâmetros de rede como função de T , calculados a partir do valor tabelado do coeficiente de expansão do material massivo [59]. Como se vê, de modo geral, os valores a e c são menores do que os valores dos parâmetros de rede do material massivo. Observa-se ainda uma tendência de diminuição nos valores de a e c com o aumento no tamanho médio dos nanocristais.

O fato dos nanocristais de Bi terem parâmetros de rede menor do que o do material massivo pode ser explicado pela compressão dos nanocristais devido ao elevado valor da razão entre o número de átomos da superfície e o número de átomos no interior do nanocristal [64, 65]. Visto que os átomos da superfície não possuem vizinhos externos para equilibrar a força de atração dos átomos no interior das nanopartículas, o resultado é uma compressão do nanocristal e consequente diminuição no espaçamento entre os átomos.

No gráfico da Fig. 40 são mostrados os valores dos parâmetros de rede como função do diâmetro médio dos nanocristais de Bi a $T = 300$ K, para as diferentes amostras estudadas.

Na Fig. 41 são mostrados os valores dos coeficientes de expansão térmica dos nanocristais de Bi como função do diâmetro médio dos nanocristais, calculados a partir da taxa de variação de a e c com a temperatura. No cálculo do coeficiente de expansão foi considerado o intervalo de temperatura no qual os nanocristais ainda estavam todos cristalinos, durante o aquecimento da amostra.

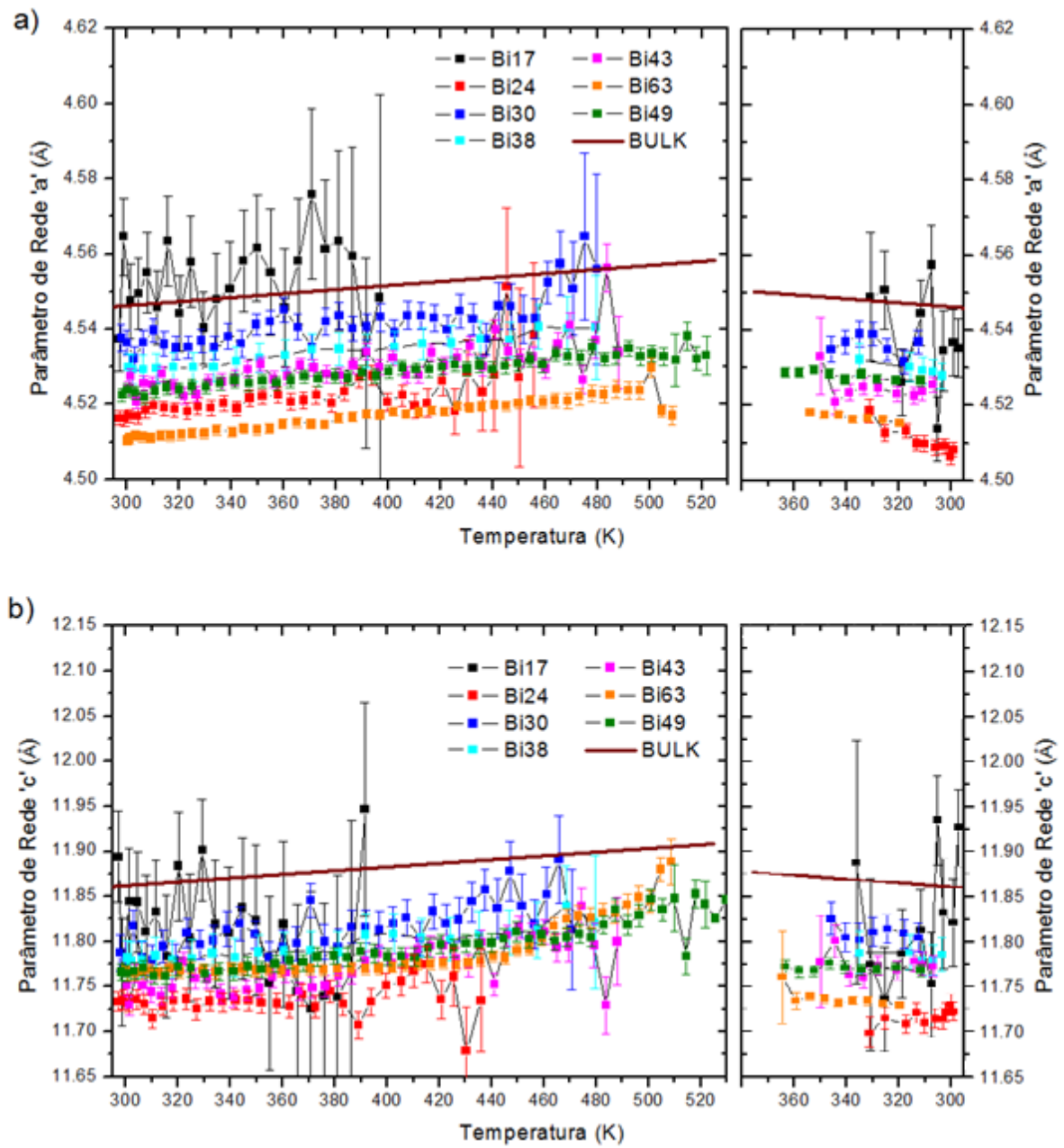


Figura 39: (a) Parâmetro de rede a da célula unitária dos nanocristais de Bi como função da temperatura para amostras contendo nanocristais de Bi com diferentes distribuições de tamanho. O gráfico à esquerda foi determinado das curvas de intensidade difratada durante o esquentamento das amostras e o da esquerda foi obtido durante o processo de resfriamento da amostra. (b) o mesmo para o parâmetro de rede c . A curva contínua em marrom nos gráficos representa o valor dos parâmetros de rede da estrutura cristalina do Bi massivo (bulk), utilizando-se da expansão térmica respectiva para os parâmetros a e c [59].

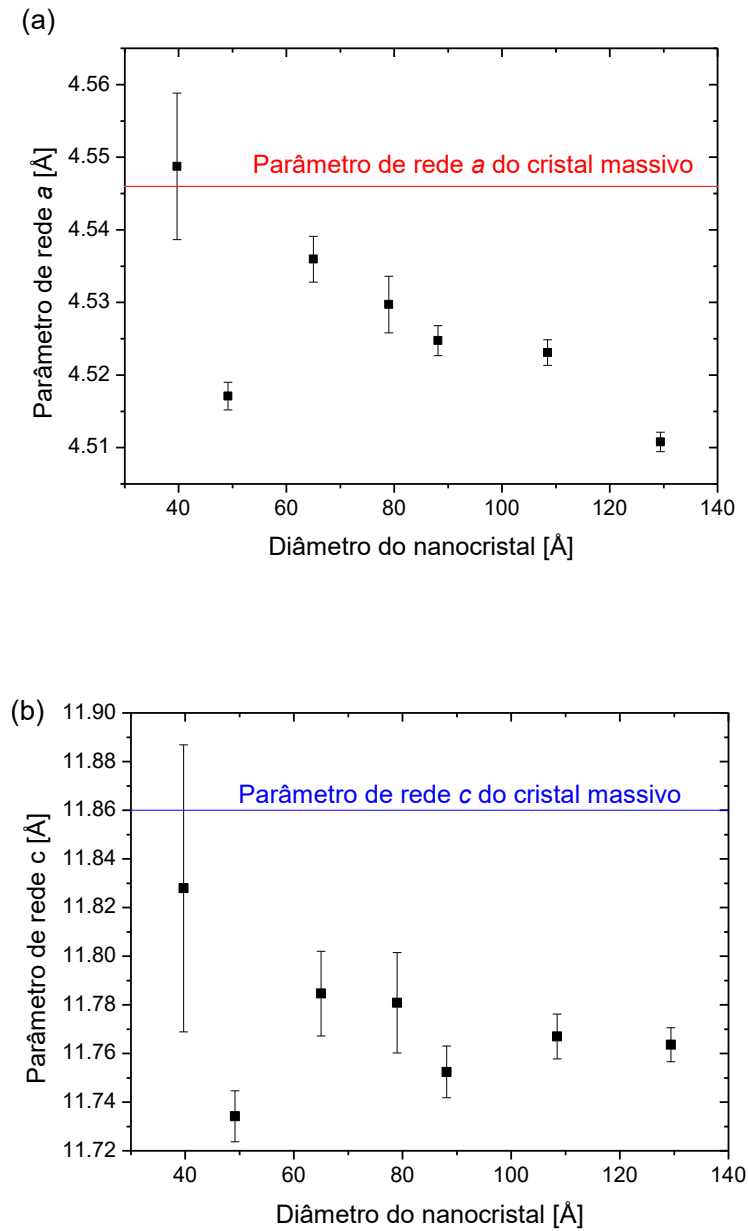


Fig. 40: (a) Parâmetro de rede a dos nanocristais de Bi em $T = 300$ K em função do diâmetro médio para as diferentes amostras estudadas. (b) o mesmo para o parâmetro de rede c .

Na Fig. 41 são mostrados os valores dos coeficientes de dilatação térmica linear dos nanocristais de Bi como função do diâmetro médio dos nanocristais, calculados a partir da taxa de variação de a e c com a temperatura. Para cada amostra, o cálculo do coeficiente de dilatação foi realizado no intervalo de temperatura no qual os nanocristais ainda estavam todos cristalinos, durante o aquecimento da amostra. O coeficiente de dilatação linear foi determinado usando a equação (vide Seção 2.2.2.1):

$$\alpha = \frac{\Delta a/a}{\Delta T}, \quad (67)$$

onde $\Delta a/a$ é a variação relativa do parâmetro de rede no intervalo de temperatura ΔT .

Os resultados no gráfico da Fig. 41 mostram que o valor dos coeficientes de dilatação determinados dos nanocristais aqui investigados não varia de modo significativo.

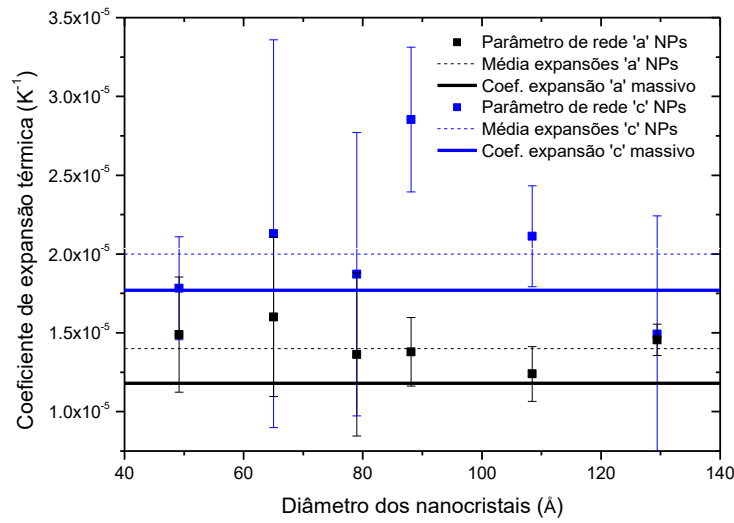


Figura 41: Coeficientes de expansão térmica dos nanocristais de Bi como função do diâmetro médio das nanopartículas embebidas no vidro $B_2O_3-Na_2O$ obtidas através da dependência com a temperatura dos parâmetros de rede a e c dos cristais. Em pontilhado é apresentada a média das expansões térmicas tomadas sobre todas as amostras. As linhas contínuas representam as expansões térmicas do Bi massivo [59].

A média dos coeficientes de expansão térmica para os parâmetros de rede ‘a’ e ‘c’ foram, respectivamente, $(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ e $(2,0 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Por comparação com as expansões térmicas para o bismuto massivo (sendo elas $(1,18 \pm 0,04) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para o parâmetro de rede ‘a’ e $(1,77 \pm 0,04) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para o parâmetro de rede ‘c’) [59], vemos que ambas as expansões para os parâmetros de rede a e c das NPs são maiores do que as expansões do bismuto massivo.

4.3 Temperaturas de fusão e de cristalização como função do raio das nanopartículas de Bi

Nesta seção, resultados obtidos pelas técnicas de SAXS e WAXS, serão combinados para determinar as temperaturas de fusão T_f e de cristalização T_c como função do raio R das

nanopartículas de Bi. Usando o procedimento descrito na Seção 3.3 aplicados aos dados de espalhamento de raios X, a saber: (i) a fração cristalina versus a temperatura (obtida dos dados de WAXS) e (ii) a fração cristalina como função do raio (obtido dos dados de SAXS), foram determinadas as curvas $T_f \times R$ e o $T_c \times R$ das NPs de Bi contidas em cada uma das amostras. Diferentemente de outros métodos, onde a temperatura de fusão de um conjunto de nanopartículas com diferentes tamanhos é determinada como função do raio médio dessa população, o procedimento descrito na Seção 3.3 permite determinar as temperaturas T_f e T_c como função do R no intervalo entre R_{\min} e R_{\max} , onde estes últimos correspondem ao raio da menor e da maior NP presente na amostra. Esse procedimento foi já aplicado anteriormente no estudo das temperaturas de fusão e cristalização de NPs no mesmo vidro numa única amostra [25, 26], mas esta é a primeira vez que esse procedimento é aplicado a um conjunto de diferentes amostras vidro-nanopartículas, cada uma delas contendo NPs que abrangem diferentes intervalos de tamanhos. Como há sobreposição desses intervalos de tamanhos (raios), como podemos ver na Fig. 22, seria esperado que nesses intervalos houvesse também a sobreposição das curvas $T_f \times R$ e $T_c \times R$. Desse modo, os resultados descritos a seguir permitiram avaliar melhor a confiabilidade dos dados obtidos usando esse método.

4.3.1 Temperatura de fusão como função do raio das NPs de Bi

As temperaturas de fusão obtidas como função do raio das NPs para cada amostra são mostradas na Fig. 42. Como se vê no gráfico, foi possível a determinação da temperatura de fusão como função do raio das NPs de Bi para uma ampla faixa de raios que vai desde 19 Å até cerca de 110 Å. Como observado anteriormente em diversos sistemas [25, 26, 43-56] observa-se que a temperatura de fusão aumenta com o aumento no raio das NPs de Bi embebidas no vidro.

As barras de erro horizontais foram obtidas levando-se em conta as incertezas nos valores das funções distribuição de volume $V(R)$, determinadas pelo programa GNOM, juntamente com os erros nos valores da fração cristalina de Bi, estes últimos relacionados com a incerteza de origem estatística nos valores de intensidade de WAXS.

Na Fig. 42 são observados amplos intervalos de sobreposição em R onde estão os gráficos das curvas $T_f \times R$ de amostras diferentes. Fica claro no gráfico que nem sempre há uma sobreposição perfeita, mesmo quando os erros experimentais são levados em conta. Uma

análise mais cuidadosa mostrou que a origem dessas diferenças está possivelmente associada com a incerteza na determinação da curva $V(R)$, determinada aplicando-se o programa GNOM às curvas experimentais de SAXS. Simulações, que não serão apresentadas aqui, mostram que funções $V(R)$ ligeiramente diferentes, e que levam a ajustes aceitáveis entre as curvas de SAXS experimentais e calculadas, são obtidas quando se mudam parâmetros de entrada no programa GNOM. Por exemplo, ao mudar as estimativas para o raio máximo e raio mínimo da distribuição de raios. A amplitude dessas diferenças é maior do que as barras de erro calculadas pelo programa. Além disso, como a intensidade de SAXS é ponderada pelo volume ao quadrado de cada NP, e, portanto, para esferas, ponderada por R^6 , essa técnica é menos sensível às NPs menores, o que pode levar a um erro relativamente maior nos valores da função $V(R)$ correspondentes às partículas menores presentes na amostra.

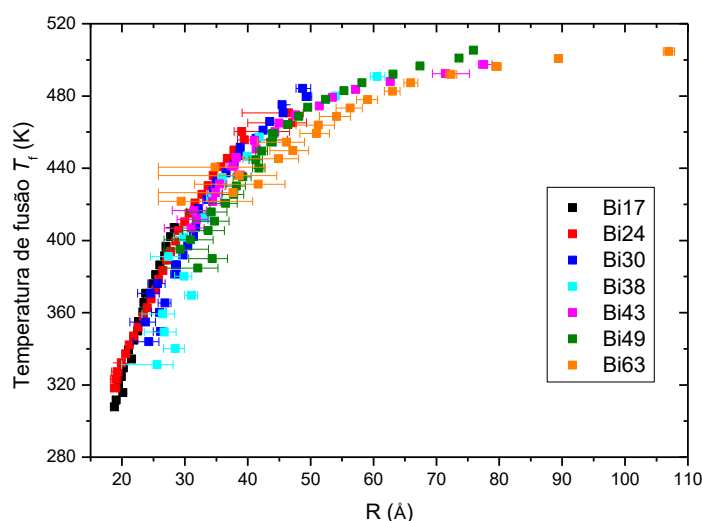


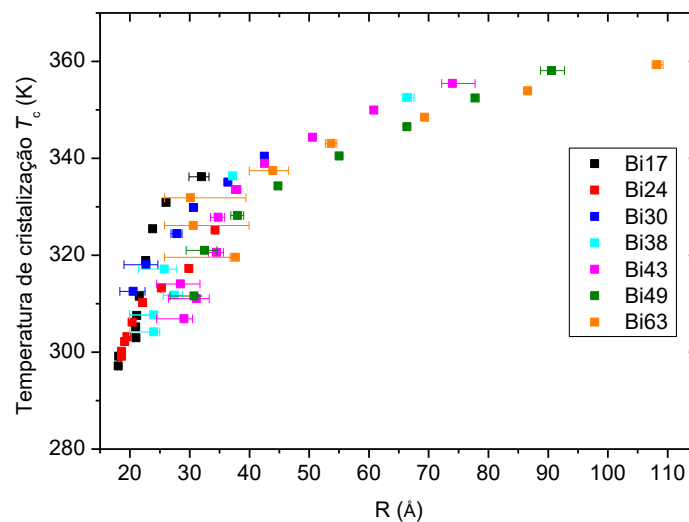
Figura 42: Temperatura de fusão T_f como função do raio R das NPs de Bi para as diversas amostras estudadas.

4.3.2 Temperatura de cristalização como função do raio das NPs de Bi

Para a determinação da temperatura de cristalização T_c como função do raio R das NPs foi realizado o mesmo procedimento usado para encontrar a temperatura de fusão como função do raio. Os resultados estão mostrados no gráfico da Fig. 43. Como vemos na figura, a temperatura de cristalização também aumenta com o aumento no tamanho das NPs. Por outro lado, quando comparamos as curvas $T_c \times R$ com as curvas $T_f \times R$ vemos que a diferença $T_f - T_c$ aumenta na medida em que o raio das NPs aumenta. Essa diferença chega a ser maior que 140

K para NPs com raio igual a 107 Å. Aqui fica claro também, que o intervalo em temperatura em que a cristalização ocorre ($359\text{ K} - 297\text{ K} = 62\text{ K}$) é muito menor do que o intervalo em temperatura onde ocorre a fusão das NPs ($504\text{ K} - 308\text{ K} = 196\text{ K}$).

Pelos mesmos motivos mencionados na seção anterior, os dados experimentais mostram certa dispersão nos valores da função $T_c(R)$.



Capítulo 5

Discussão

5.1 Temperaturas de fusão como função do raio

Os resultados obtidos para a temperatura de fusão dos nanocristais de Bi como função do raio foram comparados com modelos termodinâmicos que vêm sendo utilizados para descrever essa dependência [66-71]. Um modelo baseado em argumentos relativamente simples foi proposto por Couchman e Jesser (1977) [68]. Esse modelo prevê uma dependência linear entre a temperatura de fusão e o inverso do raio $1/R$ dos nanocristais. De acordo com esse modelo, a temperatura de fusão T_f de pequenos cristais esféricos com seus raios R é dada por:

$$T_f(R) = T_{fb} \left[1 - \frac{3(\sigma_c/\rho_c - \sigma_l/\rho_l)}{RL_f} \right], \quad (68)$$

onde T_{fb} é a temperatura de fusão correspondente a cristais macroscópicos (massivos), L_f é o calor latente de fusão, σ_c e σ_l são as energias de superfície por unidade de área e ρ_c e ρ_l as densidades, das fases cristalina e líquida, respectivamente.

Para partículas embebidas em uma matriz (como um vidro, por exemplo) a Eq. (68) ainda é válida se σ_c e σ_l são substituídos pela energia de interface entre o vidro e os nanocristais, σ_{cg} , e entre o vidro e as nanogotas líquidas, σ_{lg} . Além disso, no caso geral, devido à possíveis diferenças nas tensões que a matriz pode exercer sobre as NPs confinadas nas fases líquida e cristalina, um termo (K_E) deve ser adicionado à Eq. (68) para levar em conta a diferença na densidade da energia de deformação devido às mudanças no volume

durante a fusão [70]. Consequentemente, para nanocristais embebidos em uma matriz vítrea homogênea, a Eq. (68) se torna:

$$T_f(R) = T_{fb} \left[1 - \frac{3(\sigma_{cg}/\rho_c - \sigma_{lg}/\rho_l)}{RL_f} - K_E \right]. \quad (69)$$

A equação (69) implica que a temperatura de fusão é uma função linear e decrescente de $1/R$. O valor limite para T_f da aproximação para a qual $\frac{1}{R} \rightarrow 0$ é a própria temperatura de fusão do material massivo T_{fb} . Para valores muito grandes de $1/R$, nos quais R se aproxima das distâncias interatômicas, as fases cristalinas e líquidas não são bem definidas, e, portanto, as Eqs. (68) e (69) não se aplicam [71].

Considerando uma partícula esférica de raio R , todos os átomos estarão localizados na superfície desde que [71]:

$$4\pi R^2 h = \frac{4}{3}\pi R^3, \quad (70)$$

onde h corresponde aproximadamente à altura de uma monocamada de átomos na superfície de um cristal *bulk*, e nesse caso $R = 3h$. Para estruturas cristalinas cúbicas de face centrada (fcc), por exemplo, $h=a/2$. Sendo assim, um diâmetro crítico correspondente ao desaparecimento dos átomos interiores a $3a$ no caso da estrutura fcc deve existir. Dessa maneira, a dependência substancial no tamanho ocorre quando a fração de átomos na superfície se torna significativa. Um cristal é caracterizado pela sua ordem de longo alcance, e, dessa forma, o tamanho do menor nanocristal existente não deveria ser menor do que aproximadamente três camadas interatômicas [71]. Um tamanho crítico (diâmetro) da ordem de $6h$ representa o comprimento característico para a cristalinidade [71]. Com isso, para um diâmetro d aproximadamente acima de $6h$, as partículas podem reter suas estruturas cristalinas essenciais, enquanto que para um diâmetro d menor do que $6h$, nenhuma partícula com estrutura cristalina é esperada [71].

A partir disso, sabendo que as análises de SAXS trouxeram uma distribuição de volumes a partir de um raio de 5 \AA , devemos desconsiderar a existência de cristalinidade até um certo tamanho de partículas, já que a técnica de difração não as consegue identificar.

O limite usado para o raio mínimo de nanopartículas esféricas com estrutura cristalina foi então considerado usando a cela unitária hexagonal, e considerado a partir do seu maior parâmetro de rede, c , como sendo, então, aproximadamente:

$$R_{lim} = \frac{3c}{2} = 18\text{\AA} \quad (71)$$

Esse raio limite nos fez obter a seguinte diferença de resultados para a temperatura de fusão, por exemplo, para o caso da amostra com menor tamanho médio de NPs, Bi17:

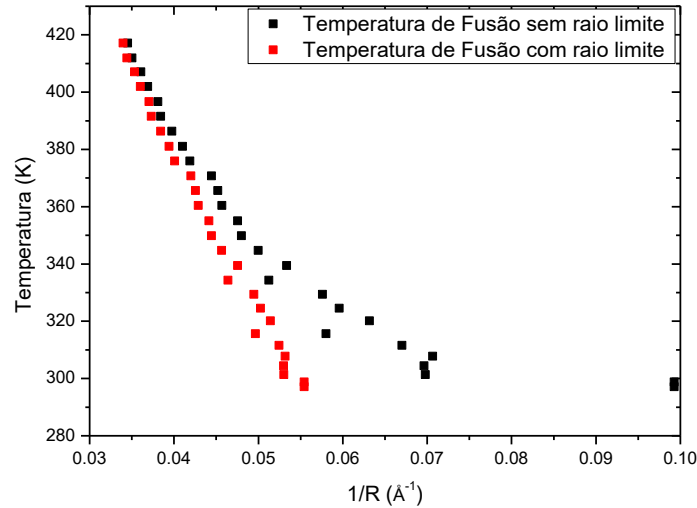


Figura 44: Temperatura de Fusão como função do inverso do Raio das NPs para os casos em que não foi considerado um raio limite de estrutura cristalina (em preto) e que foi considerado (em vermelho). Amostra estudada nesse caso: Bi17.

Observa-se que há uma grande diferença nas temperaturas de fusão como função do inverso do raio entre os dois cálculos obtidos na região correspondente a valores de R pequenos. Inclusive, podemos notar que os dados em vermelho para a temperatura de fusão como função do raio seguem uma reta (assim como esperado através das Eqs. (68) e (69), o que não é observado quando não consideramos que NPs com tamanho abaixo de 18\AA não possuem uma estrutura cristalina.

A Fig. 45 mostra o gráfico das curvas $T_f \times 1/R$ para o Bi, usando os dados experimentalmente determinados no nosso estudo (Seção 4.3). Como se vê na figura, a dependência linear prevista pela Eq. (89) é confirmada para o caso das nanopartículas de Bi em vidro aqui estudadas.

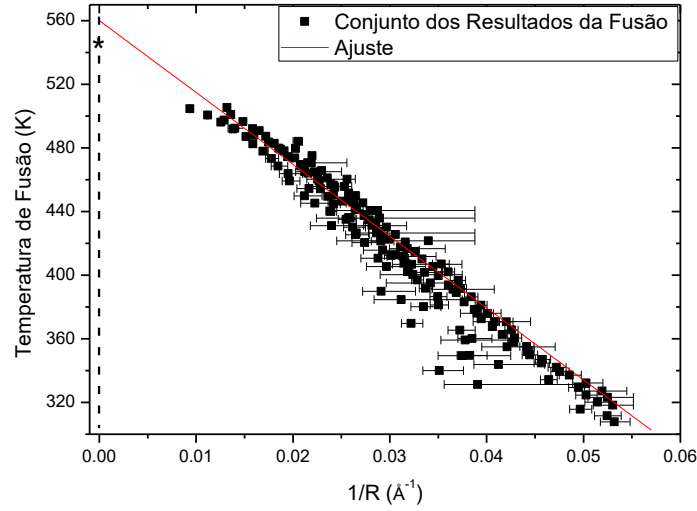


Figura 45: $T_f \times 1/R$ para nanopartículas de Bi embebidas no vidro $72\text{B}_2\text{O}_3\text{-}28\text{Na}_2\text{O}$, determinadas a partir dos intensidades de WAXS e SAXS usando o conjunto de dados de todas as amostras. A linha reta é o melhor ajuste aos dados experimentais assumindo a dependência linear prevista pela Eq. (89).

Extrapolando os dados da Fig. 45 para o limite em que $1/R$ tende a zero, esperar-se-ia obter o valor da temperatura de fusão do Bi massivo. Entretanto, o valor obtido experimentalmente foi (560 ± 3) K. Esse valor é cerca de 3% maior que a temperatura de fusão reportada para o Bi massivo ($T_b = 544,4$ K) [72]. Por outro lado, quando somente os dados correspondentes à população de tamanhos maiores (amostra Bi63) são considerados, o valor obtido para T_b [(542 ± 6) K] concorda com o valor esperado para Bi massivo dentro do erro experimental.

Como já ressaltamos na seção anterior, aqui se nota que a determinação precisa das temperaturas de fusão como função do raio das NPs (e, portanto, também dos parâmetros derivados desses dados usando o método aqui empregado- Seção 3-), requer o conhecimento preciso da função que descreve a distribuição de volumes das NPs, $V(R)$, ou da função distribuição de tamanhos $N(R)$, relacionada com $V(R)$ através de: $V(R) = 4\pi R^3 N(R)/3$.

Por outro lado, a inclinação das curvas $T_f \times 1/R$ fornece informação sobre a diferença na energia de interface entre as NPs nas fases líquida e cristalina. O conhecimento dos valores de σ_{cg} e σ_{lg} são de interesse porque eles têm papel importante, por exemplo, no comportamento termodinâmico dos nanocristais, não somente porque afetam as temperaturas em que se dá a fusão (Eq. 69) e cristalização de NPs (embebidas em matrizes ou não), mas também porque influenciam as taxas de formação de núcleos precursores de NPs e afetam de maneira decisiva as taxas de crescimento das partículas [39, 41, 73-75]. A escassez de dados

na literatura sobre esses parâmetros, sobretudo na escala nanométrica, torna relevante os estudos que levem ao conhecimento dos valores σ em diferentes matrizes.

A diferença ($\sigma_{cg} - \sigma_{lg}$) foi determinada a partir do coeficiente angular da reta correspondente ao ajuste no gráfico da Fig. 44. Usando os valores tabelados para o calor latente de fusão $L_f = 54,1 \times 10^3$ J/kg [76], e substituindo ρ_c e ρ_l pelo valor médio $((\rho_c + \rho_l)/2)$ dessas grandezas ($\rho_c = 9747$ kg/m³ [61] e $\rho_l = 10310$ kg/m³ [60]), a diferença na densidade de energia de interface resultou ser igual a $\sigma_{cg} - \sigma_{lg} = (161 \pm 3) \times 10^{-3}$ J/m². Esse valor está em bom acordo com o valor $(\sigma_c - \sigma_l) = 175 \times 10^{-3}$ J/m² determinado a partir de valores encontrados na literatura para o Bi massivo com a superfície livre [77, 78].

O valor encontrado para a diferença $\sigma_{cg} - \sigma_{lg}$ em nosso estudo é menor do que o valor 255×10^{-3} J/m² encontrado por Itoigawa e colaboradores usando calorimetria de varredura diferencial (DSC – do inglês: *differential scanning calorimetry*) [79]. Por outro lado, o valor que encontramos é maior do que o valor 115×10^{-3} J/m² anteriormente reportado usando o mesmo método utilizado neste estudo [25]. Este último estudo [25] atribui a diferença de resultados com o valor reportado em [79] a uma menor precisão dos resultados obtidos por DSC, que naquele caso, mediu a temperatura de fusão *média* de um conjunto de NPs apresentando uma distribuição relativamente larga de tamanhos. No caso do procedimento aqui descrito (Seção 3.3), e também aplicado em [25], os erros são esperados serem menores, pois nesse caso os resultados independem da largura da dispersão em tamanho das NPs presentes na amostra.

5.1.1 Temperatura de cristalização como função do raio e comparação com a temperatura de fusão

Um modelo para a temperatura de cristalização T_c como função do raio R de uma partícula esférica foi proposto por Sheng, *et al.* [63]. Esse modelo relaciona as funções $T_c(R)$ e $T_f(R)$ através da relação:

$$T_c(R) = T_{cb} - \alpha[T_{fb} - T_f(R)], \quad (72)$$

onde T_{fb} e T_{cb} são as temperatura de fusão e cristalização do material massivo, respectivamente. α é um número entre 0 e 1 que leva em conta o fato de que após a cristalização da nanopartícula uma fração da sua superfície pode continuar líquida [63]. Como

T_{cb} , T_{fb} e α não dependem de R , e como de acordo com as Eqs. (68) e (69) $T_f(R)$ varia linearmente com $1/R$, $T_c(R)$ também deve variar linearmente com $1/R$. Por outro lado, como em $T_c(R)$ a função $T_f(R)$ aparece multiplicada por α , a inclinação da reta é menor.

A Fig. 46 mostra a temperatura de cristalização das NPs de Bi, das diferentes amostras estudadas, como função do inverso do raio, curvas $T_c \times 1/R$, em conjunto com as curva $T_f \times 1/R$ extraídas da Fig. 45. Como se vê no gráfico, a dependência linear prevista para a curva $T_c \times 1/R$ pela Eq. (72) é confirmada.

A extrapolação de $T_c \times 1/R$ para $1/R$ tendendo a zero (ou seja para valores de R macroscópicos) permitiu a determinação da temperatura de cristalização do Bi massivo T_{cb} . O valor obtido para T_{cb} a partir dos dados da Fig. 46 foi 372 ± 3 K. Esse valor é menor do que o valor 394 K reportado em [78], mas está em ótimo acordo com o valor 374 K para a temperatura de cristalização do Bi massivo obtidos por extrapolação dos dados em [40].

O elevado valor no grau de super-resfriamento observado para nanopartículas com dimensões pequenas pode também ser atribuído à pequena probabilidade de ocorrência de impurezas nas NPs devido ao seu volume reduzido. A presença de impurezas pode, em geral, diminuir fortemente a energia necessária para a formação do núcleo precursor favorecendo a cristalização em temperaturas muito próximas a temperatura de fusão [41, 51]. O processo de formação de núcleos a partir impurezas presentes no líquido é chamado de nucleação heterogênea [41]. Uma vez que um ou vários núcleos cristalinos estáveis são formados, o crescimento dos mesmos se dá rapidamente promovendo a transformação líquido-cristal de todo o volume do material. Como a presença de impurezas (no interior ou na superfície dos recipientes) em volumes maiores é em geral difícil de ser evitada, o super-resfriamento não é observado no cotidiano.

Para a nucleação homogênea, definida como sendo a nucleação que se dá num meio livre de impurezas (material puro), é sempre verdade que $T_{cb} < T_{fb}$ [41]. Esse fato aliado ao fato de que, de acordo com a Eq. (69), a inclinação da curva $T_c \times 1/R$ é menor que a da curva $T_f \times 1/R$ implica que, para algum valor de $1/R$ suficientemente grande (ou de modo equivalente: para um dado R suficientemente pequeno) estas duas curvas se interceptam. Isso significa que para esses valores de R , $T_c(R)$ e $T_f(R)$ coincidem. Esse comportamento pode ser claramente observado no gráfico da Fig. 46 para $1/R$ aproximadamente igual a $0,055 \text{ \AA}^{-1}$, ou seja, para $R \sim 18 \text{ \AA}$.

Esse resultado confirma resultados de estudos anteriores onde a coincidência nos valores de $T_c(R)$ e $T_f(R)$ para raios menores do que um certo raio R foi observada para NPs

de Bi no mesmo vidro [26] para um valor de raio ($R \sim 19 \text{ \AA}$), este sendo muito próximo ao aqui encontrado. Também foi reportada a ausência de diferença entre as temperaturas de fusão e cristalização para NPs de Pb em alumina ($R \leq 25 \text{ \AA}$) [51] e NPs de CuCl em vidro ($R \leq 14 \text{ \AA}$) [54].

Nesses estudos o desaparecimento da diferença entre T_c e T_f é atribuído à estrutura complexa das NPs. A saber, em [26], seguindo outros [24, 48], se propôs que, provavelmente, mesmo em temperaturas relativamente baixas como em temperatura ambiente, as NPs de certos materiais podem ser vistas como constituídas de duas fases: (i) um caroço interno, com estrutura cristalina similar a do material massivo, e (ii) uma camada externa fina mais desordenada.

Essa suposição também é confirmada por estudos teóricos envolvendo simulações por dinâmica molecular realizados para nanopartículas de Ni [80]. Entre outros, os resultados desse estudo mostram que ocorre uma diminuição no calor de fusão com a diminuição do tamanho dos nanocristais e, quando o número de átomos na partícula é menor do que cerca de uma centena, o calor de fusão cai para zero e a fase da partícula flutua entre a sólida e a líquida.

Os resultados acima mostram que, para valores de R suficientemente pequenos, a existência de uma partícula que preserve a estrutura cristalina simplesmente não é mais possível.

Como vimos na Seção 5.1, para o caso do Bi, o resultado aqui obtido para o raio mínimo que um cristal de Bi pode ter ($R \sim 18 \text{ \AA}$) usando o critério proposto por Shi (2004) [71], de acordo com o qual para manter sua estrutura cristalina a partícula deve ter um diâmetro mínimo corresponde a cerca de três vezes o valor do parâmetro de rede associado à estrutura cristalina, está em excelente acordo com o valor encontrado a partir dos do gráfico da Fig. 46.

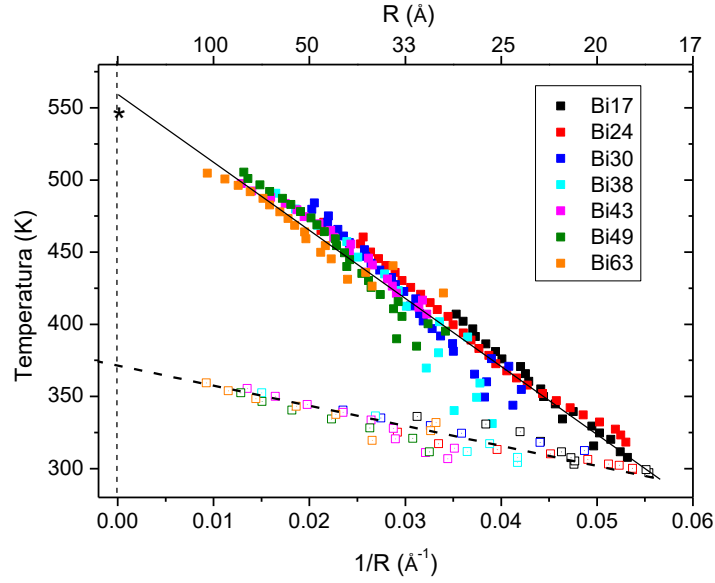


Figura 46: Temperatura de fusão (quadrados fechados) e de cristalização (quadrados abertos) como função do inverso do raio $1/R$ para todas as amostras estudadas. Para facilitar a visualização o eixo superior mostra os valores correspondentes de R .

5.2 Parâmetros de rede dos nanocristais

Os resultados mostrados na Fig. 38, mostram que os valores dos parâmetros de rede a e c dos nanocristais de Bi nas diferentes amostras aqui estudadas são menores do que os valores reportados para o Bi massivo ($a = 4,5470 \text{ \AA}$ e $b = 11,8616 \text{ \AA}$, ficha cristalográfica JCPDS PDF No. 44-1246) na mesma temperatura.

Essa contração nos parâmetros de rede nos nanocristais é consequência da fração relativamente grande de átomos na superfície se comparada com a mesma fração no material massivo. A contração ocorre porque os átomos da superfície são mais fortemente atraídos para o interior da NP já que não existem átomos externos para contrabalançar as forças como ocorre com os átomos no interior do material massivo. De acordo com modelos teóricos que relacionam a contração nos parâmetros de rede ε ($\Delta a/a$, $\Delta b/b$, $\Delta c/c$) com as tensões da superfície, essa compressão é aproximadamente proporcional ao inverso do raio R da NP [81]:

$$\varepsilon = \frac{-\sqrt{4\kappa\sigma_s l h}}{2R}, \quad (73)$$

onde κ é compressibilidade do cristal, σ_{sl} é a energia de interface entre a fases líquida e sólida (ou cristalina) do material que forma a partícula e h o parâmetro de rede.

Excluído o valor correspondente aos nanocristais menores, para os quais a incerteza é relativamente bem maior, os valores médios para os parâmetros de rede dos nanocristais de Bi a 300 K foram: $a = (4,524 \pm 0,009) \text{ \AA}$ e $b = (11,76 \pm 0,02) \text{ \AA}$. Esses valores são aproximadamente $(\Delta a/a) * 100 = -0,5\%$ e $(\Delta c/c) * 100 = -0,9\%$ menores do que os valores dos parâmetros de rede a e c do Bi massivo, respectivamente. Esses valores estão em bom acordo com os valores reportados para nanopartículas Bi depositadas sobre substrato [82] e para NPs de Bi com raio médio igual a 24 Å embebidas no mesmo vidro [25]. Ambos os estudos também mostram a assimetria existente na contração dos nanocristais de Bi ao longo das direções cristalográficas correspondentes aos eixos a e c .

Por outro lado os dados da Fig. 40 sugerem ainda uma diminuição do parâmetro de rede com o aumento no tamanho das NPs, comportamento que é mais evidente para o caso do parâmetro de rede a . Como discutido acima o oposto seria o esperado. Para entender melhor a razão desse comportamento, foram realizadas simulações onde as intensidades de WAXS produzidas por nanocristais de Bi com diferentes valores de raio R foram calculadas usando a equação de Debye (Seção 2.2.3.2). As curvas estão mostradas na Fig. 47(a) foram calculadas em função do ângulo de espalhamento 2θ para o mesmo comprimento de onda de raios X utilizados nos experimentos de difração do nosso estudo ($\lambda = 1,5498 \text{ \AA}$) e usando os parâmetros de rede a e c observados no Bi massivo. Como se vê no gráfico as várias reflexões associadas à estrutura cristalina romboédrica do Bi no intervalo entre 20 e 67 graus puderam ser identificadas com os respectivos índices de Miller.

A reflexão (012) pode ser vista em detalhe na Fig. 47(a). Nesse gráfico se nota um deslocamento do máximo do pico de difração à medida em o raio do nanocristal aumenta. Como as curvas nesses gráficos foram todas calculadas usando os mesmos valores para a e c , isso significa que esses deslocamentos não estão relacionados com diferenças nos parâmetros de rede, mas estão de fato relacionados a características próprias do espalhamento por objetos de pequenas dimensões. No gráfico vemos ainda que esse efeito diminui rapidamente à medida que o raio das NPs aumenta.

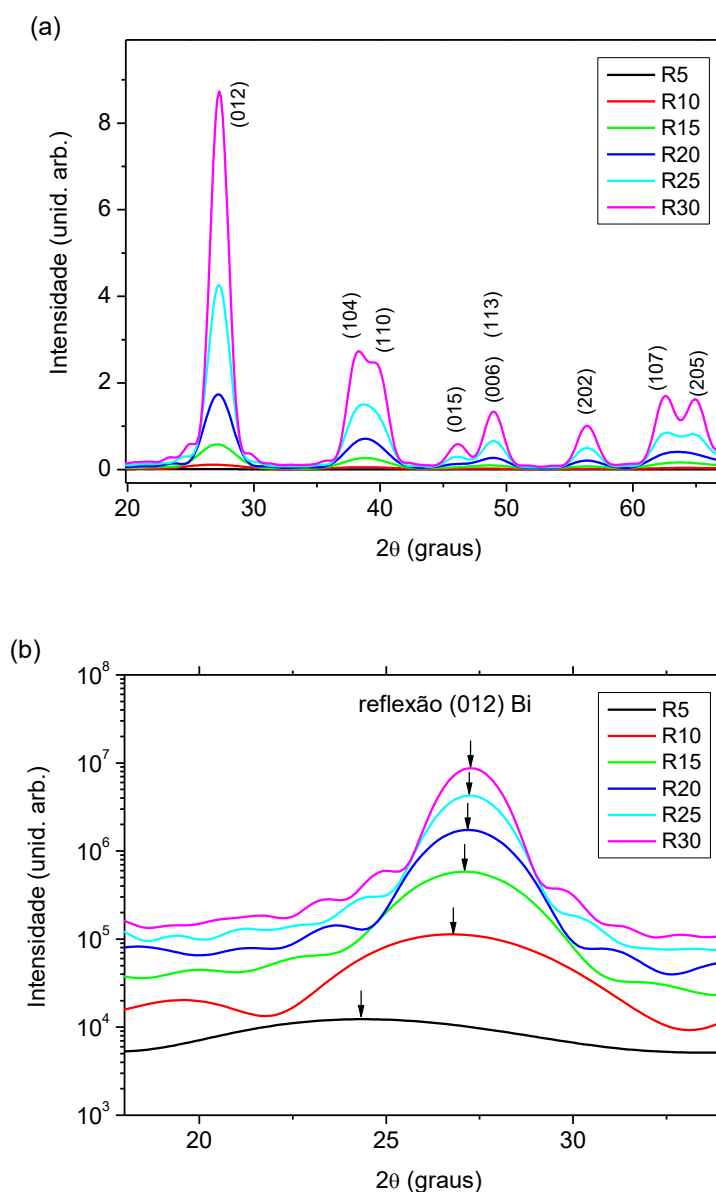


Figura 47: (a) Intensidade versus ângulo de espalhamento 2θ calculada para nanocristais de Bi com diferentes valores de raio R . Os valores na legenda correspondem aos valores de raio em Å. (b) Detalhe do gráfico anterior, em escala logarítmica, mostrando as intensidades das reflexões (012) do Bi como função do ângulo de espalhamento 2θ para nanopartículas de Bi com os valores de raio (em Å) indicados na figura. As curvas correspondem aos valores de intensidade calculados usando a equação de Debye usando os valores de a e c do Bi massivo para a temperatura ambiente. As setas em (b) indicam a posição do máximo nas curvas.

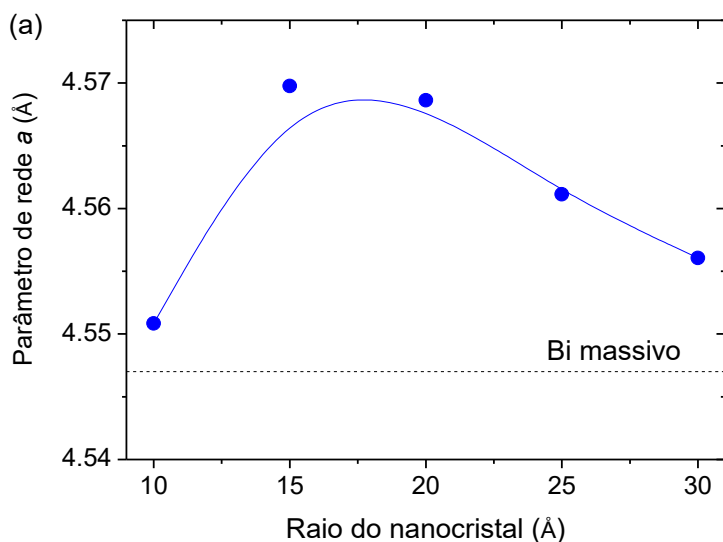
Para sabermos como esse o efeito afeta os valores de a e b determinados pelo procedimento classicamente empregado na determinação de parâmetros de rede, como o descrito na Seção 4.2.1., esse mesmo procedimento foi aplicado às curvas de intensidade calculadas usando os parâmetros de rede do material massivo. Os resultados estão nos gráficos da Fig. 48. Como se vê, os parâmetros de rede obtidos são maiores do que os usado no cálculo das intensidades exatas a alto ângulo usando a equação de Debye. Isso sugere que

os valores dos parâmetros de rede das NPs são menores do que os calculados usando o procedimento descrito na Seção 4.2.1.

Os resultados mostram ainda que, exceto para o cristal com raio igual a 10 Å, ocorre uma diminuição sistemática nos valores de a e c na medida em que o raio do cristal aumenta. Isso sugere que a aparente diminuição nos valores dos parâmetros de rede com o aumento do raio das NPs (Fig. 40) não é real, mas sim uma consequência da metodologia empregada na análise.

Usando a razão entre os valores nos gráficos da Fig. 47 e os valores dos parâmetros de rede do Bi massivo como fator de normalização, os valores de a e c foram recalculados. Os valores corrigidos são $a = (4,515 \pm 0,009)$ Å e $c = (11,73 \pm 0,02)$ Å, que corresponde à contração em relação ao Bi massivo $(\Delta a/a) * 100 = -0,7\%$ e $(\Delta c/c) * 100 = -1,1\%$, respectivamente.

A análise acima mostra que os resultados obtidos a partir de procedimentos classicamente empregados às curvas de espalhamento a alto ângulo oriundos das técnicas de difração de pó (como o método de refinamento Rietveld [83], por exemplo), devem ser interpretados com cuidado quando se busca a determinação de valores precisos para os parâmetros de rede de nanocristais.



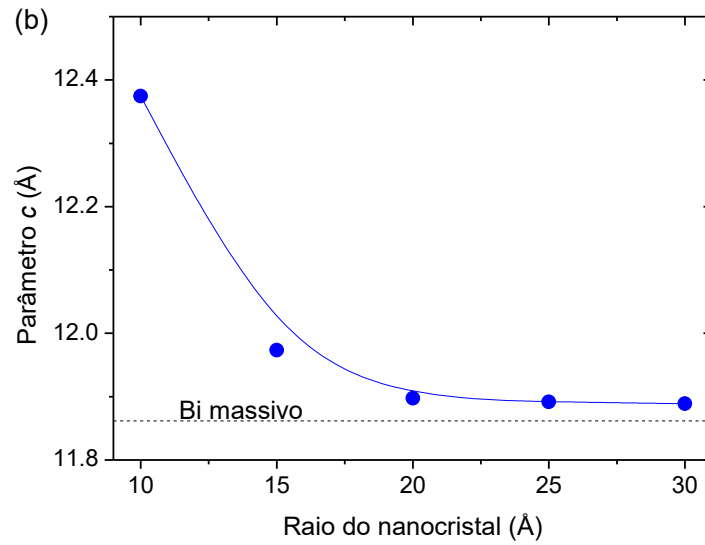


Fig. 48: (a) Parâmetro de rede a e (b) parâmetro de rede c do Bi determinado usando a função descrita na Seção 4.2.1 nas curvas calculadas através da Eq. de Debye. As linhas pontilhadas indicam os parâmetros de rede do Bi cristalino com dimensões macroscópicas (massivo).

As contrações esperadas para os parâmetros de rede de cristais de Bi para três diferentes valores de R , calculadas usando a Eq. (73), estão mostradas na Tab. 3. Nos cálculos foram utilizados valores de compressibilidade ($\kappa=0,03 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ [77]) e energia de interface ($\sigma_{sl} = 6,1 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ [78]) disponíveis para o Bi massivo. Verifica-se que embora os valores de contração obtidos no nosso estudo ($\Delta a/a = -0,7\%$ e $\Delta c/c = -1,1\%$) estejam dentro da faixa de valores teoricamente previstos pela Eq. (73), não se observou a dependência com $1/R$ prevista por essa equação, para a qual um aumento por um fator três seria esperado no intervalo em R variando de 60 Å até 20 Å . Em parte, esse resultado é devido à dispersão de valores de R em cada amostra. De fato, os valores de contração de parâmetro de rede aqui obtidos experimentalmente foram determinados em função do raio (ou diâmetro) médio de populações de nanocristais com uma determinada dispersão em tamanhos, enquanto que os valores calculados usando a Eq. (93) se referem a um único valor de R .

Tabela 3 - Contrações dos parâmetros de rede a e c calculadas para cristais de Bi com diferentes valores de R usando a Eq. (73).

| $R \text{ (Å)}$ | $\Delta a/a \text{ (%)}$ | $\Delta c/c \text{ (%)}$ |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|
| 20 | -0,87 | -1,39 |
| 30 | -0,58 | -0,93 |
| 65 | -0,26 | -0,43 |

5.3 Expansão térmica das NPs de Bi

5.3.1 coeficiente de expansão térmica dos nanocristais

Na Seção 4.2.4.2 foram apresentados os coeficientes de expansão térmica ao longo das direções cristalográficas correspondentes aos eixos a e c do Bi na representação através da cela hexagonal. Esses coeficientes foram determinados a partir das curvas de difração (ou espalhamento a altos ângulos) de raios X em função da temperatura. Os resultados indicaram que, dentro erro experimental, os valores dos coeficientes de expansão não variaram significativamente de uma amostra para outra. Isso sugere que para o intervalo de tamanhos de NPs aqui estudado ($\langle R \rangle$ entre 20 Å e 65 Å) esses coeficientes são aproximadamente independentes do tamanho das NPs.

Nota-se ainda que, assim como para o caso do Bi massivo, a expansão dos nanocristais ao longo do eixo c é maior que a expansão ao longo do eixo a . Os valores encontrados para $\alpha_a = (1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_c = (2,0 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ são 19% e 13% maiores, respectivamente, do que os valores reportados na literatura para os valores de α_a e α_c dos cristais de Bi massivos [60].

Os coeficientes de expansão dos nanocristais também foram medidos a partir de dos dados de SAXS (Seção 4.1.2). Nesse caso, os coeficientes de expansão foram medidos a partir da dependência do raio de giro médio como função da temperatura T , durante o aquecimento das amostras, em temperaturas abaixo da temperatura de fusão dos nanocristais. Nesse caso só puderam ser obtidos valores confiáveis para duas das amostras estudadas. Os valores obtidos foram $(9,4 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para amostras com nanocristais de diâmetros médios iguais a 46 Å e 69 Å, respectivamente. Como a técnica de SAXS não é sensível à orientação cristalográfica, já que ela mede somente a variação no raio das NPs, o valor obtido por essa técnica deve refletir o valor efetivo de expansão linear que leva à mesma variação de volume. Esses valores estão em bom acordo com os valores determinados usando a técnica de difração de raios X, reportados acima.

O aumento no coeficiente de expansão em cristais nanométricos em relação ao coeficiente de expansão do mesmo material com dimensões macroscópicas (material massivo) foram anteriormente reportados para nanopartículas de Ag [84, 85], Se [86] e Ni [87], por exemplo. Estudos teóricos por dinâmica molecular realizando simulações para nanocristais esféricos de Fe com diâmetros entre 23 Å to 43 Å, também sugerem um aumento no

coeficiente de expansão na medida em que o tamanho do cristal diminui. Esses resultados corroboram as observações que fizemos para os nanocristais Bi, onde se observou que o coeficiente de expansão desses nanocristais é maior que o do Bi macroscópico [85].

5.3.1.1 Coeficiente de expansão térmica das nanogotas

Como vimos na seção anterior; ainda que não muito frequentes, dados sobre os coeficientes de expansão térmica de nanocristais podem ser encontrados na literatura.

Por outro lado, dados acerca da expansão térmica de líquidos com volumes nanométricos são menos frequentes. Os coeficientes de expansão térmica linear das NPs líquidas (nanogotas) de Bi estão mostrados na Fig. 23 para as diferentes amostras estudadas. Contrariamente ao que ocorre nas NPs de Bi na forma cristalina, observa-se que a expansão térmica das nanogotas de Bi é significativamente menor do que a observada para o Bi líquido massivo, cerca de 40% menor. Esse comportamento está de acordo com resultados teóricos aplicados ao estudo de nanogotas de Al com 55 e 1000 átomos que mostram que o coeficiente de expansão dessas nanogotas são, respectivamente, 69% e 89% do valor medido para o Al líquido massivo [88].

Capítulo 6

Conclusões

O método que usa a combinação de medidas simultâneas de SAXS e WAXS durante o aquecimento e resfriamento em vidros contendo NPs esféricas de Bi permitiu a obtenção de dados estruturais relevantes que possibilitaram estudar os processos de transição de fase sólido-líquido e líquido-sólido dessas NPs como função do raio das partículas. A aplicação desse método numa série de diferentes amostras, contendo nanocristais com diferentes valores de raio médio e de dispersão em tamanho, permitiu avaliar melhor as suas vantagens e limitações.

Observou-se que uma das limitações do método aqui utilizado é que ele requer dados precisos para a função distribuição de raios das NPs, o que nem sempre é possível usando exclusivamente dados de SAXS, devido à limitação da técnica na determinação precisa da fração numérica das partículas com tamanho menor.

Entre as vantagens observadas estão, por exemplo, a possibilidade de determinação das temperaturas de fusão T_f e cristalização T_c em função do raio R , livres de efeitos relacionados à dispersão em tamanho e também o fato de que é possível, usando uma única amostra, determinar os valores de T_f e T_c em função de R para toda a faixa de distribuição de raios presentes na mesma.

Os resultados mostraram que a temperatura de fusão T_f dos nanocristais de Bi no vidro diminui com a diminuição do raio R da NP. A análise dos dados mostrou que existe uma dependência linear entre T_f e raio $1/R$, em acordo com o comportamento previsto por modelos teóricos para a função $T_f(R)$.

O valor obtido para a temperatura de fusão do Bi massivo a partir da extrapolação dos dados das NPs para $R \rightarrow \infty$, (560 ± 3) K, é cerca de 3% maior que o reportado na literatura para

o Bi massivo. A inclinação da reta ajustada ao gráfico dos pontos experimentais da curva $T_f \times 1/R$ em conjunto o modelo proposto por Couchman e Jesser (1977) [68], que descreve a dependência entre T_f e $1/R$, possibilitou determinar a diferença entre as energias de interface vidro/Bi cristalino e vidro/Bi líquido, obtendo-se o valor $\sigma_{cg} - \sigma_{lg} = (161 \pm 3) \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$. Este valor está em bom acordo com o valor dessa diferença para o Bi massivo com superfície livre, sugerindo que não deve existir interação química significativa entre os átomos da superfície das NPs e os da superfície do vidro em contato com as NPs.

A cristalização das nanopartículas se dá em temperaturas muito abaixo da temperatura de fusão do Bi massivo, até 245 K abaixo, mostrando alto grau de super-resfriamento para as NPs de Bi. Em acordo com modelos teóricos que tentam descrever o processo de cristalização das NPs, observou-se uma dependência linear nas curvas $T_c \times 1/R$ das diferentes amostras. A partir da extrapolação dos dados obtidos para as NPs, a temperatura de cristalização do Bi massivo ($372 \pm 3 \text{ K}$) foi determinada.

A combinação dos dados referentes às temperaturas de fusão e cristalização das NPs mostrou que, abaixo de um determinado raio limite, as temperaturas de fusão e cristalização das NPs coincidem. Esse resultado está em acordo com outros dados experimentais, de NPs de diferentes composições, e com dados de dinâmica molecular que preveem a existência em de uma camada menos ordenada envolvendo as NPs na qual a barreira energética para a cristalização é muito baixa. Nossos dados sugerem que para NPs com raio abaixo de 18 Å a existência de partículas de Bi com estrutura permanentemente cristalina já não é possível.

Como esperado devido à fração relativamente alta de átomos na superfície das NPs – que resulta numa atração maior desses átomos pelos átomos no interior no nanocristal –, os valores dos parâmetros de rede a e c dos nanocristais de Bi são menores do que os mesmos parâmetros do cristal de Bi massivo (0,7% e 1,1% menores, respectivamente). Esses valores estão dentro da faixa prevista por modelos teóricos (envolvendo a equação de Laplace-Young) para o intervalo de valores de R investigado em nosso estudo. Esse modelo também prevê corretamente a anisotropia na compressão ao longo das diferentes direções cristalográficas (eixos a e c). No entanto, nossos resultados não mostram a proporcionalidade entre a redução nos valores dos parâmetros de rede e $1/R$, esperada pelo modelo.

A análise de curvas de difração calculadas para nanocristais esféricos com diferentes valores de raio, mas com a mesma estrutura cristalina (inclusive com os mesmos parâmetros de rede), mostrou que a posição em 2θ onde aparecem centros dos picos de difração diminui com a diminuição do raio dos nanocristais. Observou-se ainda que, como consequência disso,

quando métodos de análise convencionalmente utilizados em difração de pó são aplicados em curvas de difração de nanocristais pequenos, eles podem levar a valores significativamente menos precisos para os parâmetros de rede.

Os coeficientes de expansão térmica linear dos nanocristais de Bi, determinados independentemente através das técnicas de SAXS e WAXS, são menores (10-20%) do que os coeficientes de expansão do Bi cristalino com dimensões macroscópicas. Também se verificou que, assim como caso do Bi massivo, o coeficiente de expansão ao longo do eixo c é maior (cerca de 25%) do que ao longo de a .

Em oposição ao que ocorre com as partículas cristalinas, o coeficiente de expansão térmica das partículas na forma líquida (nanogotas) é muito menor (cerca de 40%) do que o coeficiente de expansão térmica do Bi líquido.

Finalmente, espera-se que os resultados aqui obtidos, combinando o uso simultâneo das técnicas de SAXS e WAXS, contribuam para uma melhor compreensão dos processos de transição sólido-líquido e líquido-sólido em sistemas de partículas com dimensões na faixa de alguns nanômetros.

Bibliografia

- [1] H. Wang, J. Cuppens, et al., “Tuning of the size and the lattice parameter of ion-beam synthesized Pb nanoparticles embedded in Si,” *J. Phys.*, vol. 45, 2012.
- [2] C. Q. Sun, *Prog. Mater. Sci.*, n. 54, pp. 179-307, 2009.
- [3] C. Q. Sun, “Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency,” *Progress in Solid State Chemistry*, n. 35, pp. 1-159, 2007.
- [4] H. Gleiter, *Acta Mater*, pp. 48-81, 2000.
- [5] G. Kellermann, A. Gorgeski, L. A. Montoro, A. F. Craievich, *Study by SAXS of the solid-to-liquid and liquid-to-solid transitions of Pb nanoparticles embedded in a lead-borate glass*, 24th Annual Users Meeting LNLS/CNPEM, 2014.
- [6] F. Hache, D. Richard, C. Girard, *Phys. Rev. B*, vol. 38, n. 7990, 1988.
- [7] P. Mazzoldi, G. C. Righini, “Insulating Materials for Optoelectronics,” *World Scientific*, 1995.
- [8] L. Brus, *IEEE J. Quantum Electron*, vol. 22, n. 1909, 1986.
- [9] S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller, D. S. Chemla, “Phys. Rev. B,” vol. 35, n. 8113, 1987.
- [10] A. Efros, “Sov. Phys. Semicond. USSR,” vol. 16, pp. 772-775, 1982.
- [11] F. Gonella, P. Mazzoldi, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, vol. 4, New York: Academic, 2000.
- [12] J. A. Medeiros Neto, L. C. Barbosa, C. L. Cesar, O. L. Alves, F. Galembeck, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, n. 2715, 1991.
- [13] M. Shimomura, T. Sawadaishi, “Bottom-up strategy of materials fabrication: a new trend in nanotechnology of soft materials,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*, vol. 6, p. 11–16, 2001.
- [14] E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu, W. L. Johnson, “J. Appl. Phys.,” vol. 65, n. 305, 1989.
- [15] H. Zeng et al., “Nanomaterials via laser Ablation/Irradiation in liquid: a review,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, n. 7, p. 1333–1353, 2012.
- [16] M. Tagaki, *J. phys. Soc. Japan*, vol. 9, n. 359, 1954.
- [17] W. Thomson, “The equilibrium of vapour at a curved surface of liquid,” *Philosophical Magazine*, vol. 42, n. 4, p. 448–452, 1871.

- [18] G. L. Allen, W. A. Jesser, *Journal of Crystal Growth*, vol. 70, pp. 546-551, 1984.
- [19] M. L. Lavcevic, Z. Ogorelec, *Materials Letters*, n. 57, pp. 4134-4139, 2003.
- [20] C. L. Jackson, G. B. McKenna, *Chem. Mater*, vol. 8, pp. 2128-2137, 1996.
- [21] H. Saka, Y. Nishikawa, T. Imura, *Philosophical Magazine A*, vol. 57, pp. 895-906, 1988.
- [22] P. M. Valov, V. I. Leiman, *JETP Lett.*, n. 66, pp. 510-516, 1997.
- [23] C. Alba-Siminesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Batkowiak, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, pp. R15-R68, 2006.
- [24] R. Kofman, P. Cheyssac, R. Garrigos, *Phase Transitions*, Vols. 1 de 224-26, p. 283-342, 1990.
- [25] G. Kellermann, A. F. Craievich, "Phys. Rev. B.," vol. 65, 2002.
- [26] G. Kellermann, A. F. Craievich, *Phys. Rev. B.*, vol. 78, 2008.
- [27] O. Glatter, O. Kratky, *Small angle X-ray scattering*, London: Academic, 1982.
- [28] A. Guinier, *X-Ray Diffraction*, San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1963.
- [29] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Difrraction*, 3ª Edição ed., United States of America: Addison-Wesley Publishing Company, 1967.
- [30] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Difrraction Procedures*, 2ª Edição ed., United States of America: John Wiley & Sons, 1974.
- [31] L. V. Azároff, *Elements of X-ray Crystallography*, United States of America: McGraw-Hill, 1968.
- [32] G. Fournet, A. Guinier, *Small-angle scattering of X-rays*, New York: Wiley, 1955.
- [33] D. I. Svergun, L. A. Feigin, *Structure analysis by small-angle X-ray scattering and Neutron Scattering*, New York and London: Plenum Press, 1987.
- [34] SASVIEW, [Online]. Available: <http://danse.chem.utk.edu/sansview.html>. [Acesso em Agosto 2014].
- [35] A. V. Semenyuk, D. I. Svergun, "GNOM - a program package for small-angle scattering data processing," *J. Appl. Cryst.*, vol. 24, pp. 537-540, 1991.
- [36] H. Wu, P. W. Schmidt, "The relation between the particle shape and the outer part of the small-angle X-ray scattering curve," *J. Appl. Cryst.*, n. 7, pp. 131-146, 1974.
- [37] M. F. Souza, *Efeito da Composição de Vidros Chumbo-Borato na Formação e*

- Crescimento de Nanopartículas de Pb*, Curitiba: Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2015.
- [38] G. Cao, Y. Wang, *Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties, and Applications*, World Scientific, 2011.
- [39] J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- [40] K. F. Kelton, A. L. Greer, *Nucleation in Condensed Matter, Applications in Materials and Biology*, Amsterdam: Elsevier (Pergamon Materials Series), 2010.
- [41] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*, New York: Pergamon Press, 1975.
- [42] G. Kellermann, A. F. Craievich, R. Neuenschwander, T.S. Plivelic, “Nuclear Instruments and Methods,” *Physics Research B*, vol. 199, p. 112–116, 2003.
- [43] C. C. Yang, Y. Mai, *Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of nanomaterials*, Centre for Advanced Materials Technology (CAMT), School of Aerospace, Mechanical and Mechatronic Engineering.
- [44] M. A. Asoro, J. Damiano, P. J. Ferreira, *Size Effects on the Melting Temperature of Silver Nanoparticles: In-situ TEM Observations*, *Microsc Microanal* 15 (Supl 2), Microscopy Society of America, 2009.
- [45] H. A. Alarifi, M. Atis, C. Özdoğan, A. Hu, M. Yavuz, Y. Zhou, “Determination of Complete Melting and Surface Premelting Points of Silver Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulation,” *J. Phys. Chem. C*, 2013.
- [46] Y. Lereah, G. Deutscher, P. Cheyssac, R. Kofman, “A direct Observation of Low-Dimensional Effects on Melting of Small Lead Particles,” *Europhys. Lett.*, vol. 12, n. 8, pp. 703-709, 1990.
- [47] S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L. H. Allen, “Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements,” *Physical Review Letters*, vol. 77, n. 1, 1996.
- [48] C. R. M. Wronski, “The size dependence of the melting point of small particles of tin,” *Brit. J. Appl. Phys.*, vol. 18, 1967.
- [49] S. J. Peppiat, “The melting of Small Particles. II. Bismuth,” *Proceedings of the Royal*

- Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 345, n. 1942, 1975.
- [50] R. Garrigos, P. Cheyssac, R. Kofman, "Melting for lead particles of very small sizes; influence of surface phenomena," *Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 12, 1988.
- [51] P. Cheyssac, R. Kofman, R. Garrigos, "Solid-Liquid Phase Transitions Optically Investigated for Distributions of Metallic Agregates. Absence of Hysteresis for the Smallest Sizes," *Physica Scripta*, vol. 38, 1988.
- [52] A. Safaei, "Shape, Structural, and Energetic Effects on the Cohesive Energy and Melting Point of Nanocrystals," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, 2010.
- [53] G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, W. A. Jesser, "Small Particle Melting of Pure Metals," *Thin Solid Films*, vol. 144, 1986.
- [54] P. M. Valov, V. I. Leiman, "Size effects in the melting and crystallization temperatures of copper chloride nanocrystals in glass," *Pis'ma Zh. Éksp. Teor. Fiz*, vol. 66, n. 7, 1997.
- [55] P. R. Couchman, W. A. Jesser, *Nature (London)*, vol. 269, n. 481, 1997.
- [56] F. G. Shi, "Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals," *J. Mater. Res.*, vol. 9, n. 5, 1994.
- [57] WOLFRAM MATHEMATICA, [Online]. Available: <https://www.wolfram.com/mathematica/>.
- [58] G. Kellermann, A. F. Craievich, "Isothermal aggregation of Bi atoms embedded in a soda borate glass: Coarsening of liquid nanodroplets and atomic diffusion," *Physical Review B*, vol. 67, 2003.
- [59] E. F. Cave, L. V. Holroyd, "Thermal Expansion Coefficients of Bismuth," *Journal of Applied Physics*, vol. 31, n. 1357, 1960.
- [60] V. Sobolev, "Database of thermophysical properties of liquid metal coolants for GEN-IV Sodium, lead, lead-bismuth eutectic (and bismuth)," *ISSN 1379-2407*, 2010.
- [61] R. K. Kirbi, Thermal Expansion. Am. Inst. Phys. Handbook, 3 ed., 1972, pp. 4-119 to 4-162.
- [62] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, "Bismuth (Bi) Debye temperature, heat capacity, density, melting point, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 41C, (Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I)," Springer-Verlag Berlin

- Heidelberg ©, 1998. [Online]. Available: http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-31360-1_1172. [Acesso em 10 09 2014].
- [63] H. W. Sheng, K. Lu, E. Ma, “Acta Mater.,” vol. 46, n. 5195, 1998.
- [64] Y. Yin, W. Yaochi, C. Shaohua, “Size effect of the surface energy density of nanoparticles,” *Surface Science*, vol. 636, n. Elsevier, pp. 19-24, 2015.
- [65] F. F. Tao, *Metal Nanoparticles for Catalysis: Advances and Applications*, Royal Society of Chemistry, 2014.
- [66] P. Pawlow, “Z. Phys. Chem.,” vol. 65, n. 545, 1909.
- [67] V. K. Semenchenko, “Surface Phenomenon in Metal and Alloys,” *Pergamon Press*, p. 281, 1961.
- [68] P. R. Couchman, W. A. Jesser, *Nature (London)*, vol. 269, n. 481, 1977.
- [69] J. P. Borel, “Surf. Sci.,” vol. 106, n. 1, 1981.
- [70] G. L. Allen, W. W. Gile, W. A. Jesser, *Acta Metall.*, vol. 28, n. 1965, 1980.
- [71] F. Q. Shi, “J. Matter. Res.,” vol. 9, pp. 1307-1313, 2004.
- [72] Nuclear energy agency organization for economic co-operation and development, *Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies*, 2007.
- [73] J. Zarzycki, *J. Appl. Cryst.*, vol. 7, p. 200–207, 1974.
- [74] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, p. 35–50, 1961.
- [75] C. Wagner, *Z. Elektrochem*, vol. 4, p. 581–591, 1961.
- [76] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78 ed., CRC Press LCC, 1997.
- [77] C. J. Smithells, *Metal Reference Book*, 4a. Ed. ed., Vols. 1 de 2 Vols. 1-3, Butterworth, London, 1967.
- [78] L. E. Murr, *Interfacial Phenomena in Metals and alloys*, Addison Wesley, 1975.
- [79] H. Itoigawa, T. Kamiyama, Y. Nakamura, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 210, n. 95, 1997.
- [80] Y. Qi, T. Çağın, W. L. Johnson, W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.*, vol. 115, n. 385, 2001.
- [81] Q. Jiang, L. H. Liang, D. S. Zhao, “J. Phys. Chem. B,” vol. 105, 2001.
- [82] X. F. Yu, X. Liu, K. Zhang, Z. Q. Hu, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 11, n. 937, 1999.
- [83] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, p. 65–71, 1969.

- [84] O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, A. V. Kotko, Ja. Verdal, A. O. Pinchuk, *Plasmonics*, vol. 7, p. 685–694, 2012.
- [85] M. Dubiel, M. Brunsch, S. Tröger, *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 12, p. 4775, 2000.
- [86] Y. H. Zhao, K. Lu, *Physical Review B*, vol. 56, p. 14330, 1997.
- [87] Y. Kuru, M. Wohlschlogel, U. Welzel, E. J. Mittemeijer, *Appl. Phys. Let.*, vol. 90, 2007.
- [88] N. E. Schultz, *Computational Nanoscience*, Thesis. University of Minnesota, 2006.
- [89] G. Kellermann, *Nanoagregados em matrizes vítreas*, Campinas: Tese de Doutorado, IFGW, UNICAMP, 2003.
- [90] G. Kellermann, A. F. Craievich, *Phys. Ver. B*, 2001.
- [91] International Tables for X-Ray Crystallography, vol. I. Symmetry Groups, Birmingham, England: Kynoch Press, for the International Union of Crystallography, 1952, pp. 15-21.
- [92] A. L. G. K. F. KELTON, “Nucleation in Condensed Matter”, Applications in Materials and Biology, Amsterdam: Elsevier (Pergamon Materials Series), 2010.
- [93] A. SOMMERFELD, Thermodynamics and statistical mechanics, New York: Academic Press, 1964.
- [94] A. Sommerfeld, Thermodynamics and statistical mechanics, New York: Academic Press, 1964.
- [95] Y. W. G. CAO, "Nanostructures and Nanomaterials", Synthesis, Properties, and Applications, vol. 2, World Scientific.
- [96] J. C. e. a. H. WANG, “Tuning of the size and the lattice parameter of ion-beam synthesized Pb nanoparticles embedded in Si,” n. Paper 81, 2012.
- [97] J. W. Christian, The theory of transformations in metals and alloys, New York: Pergamon Press, 1975.
- [98] H. BRUMBERGER, “Modern Aspects of small-angle x-ray scattering,” 1993.